16 JAN. 1941

Série E
N° d'Ordre :
63

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François OLMER

1re THÈSE. — Contribution a l'Etude de la Réduction des Oxydes de Fer en présence de Substances étrangères.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté. — Electrolyse en Milieu non Aqueux.

16 JAN. 1941

Soutenues, le *devant la Commission d'examen*

MM. ROMANN . . . . *Président.*
NÉEL . . . . . } *Examinateurs.*
CHRETIEN . . . . }

LYON
SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY
IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ
4, RUE GENTIL, 4

1940

Série E
N° d'Ordre :
63

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François OLMER

1re THÈSE. — Contribution a l'Etude de la Réduction des Oxydes de Fer en présence de Substances étrangères.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté. — Electrolyse en Milieu non Aqueux.

Soutenues, le *devant la Commission d'examen*

MM. ROMANN. . . . . *Président.*
NÉEL . . . . . } *Examinateurs.*
CHRÉTIEN . . . . }

LYON
SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY
IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ
4, RUE GENTIL, 4

1940

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

DOYEN

A. DANJON, professeur d'Astronomie.

DOYEN HONORAIRE

E. BATAILLON.

PROFESSEURS HONORAIRES

E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRECHET, H. GAULT, M. GIGNOUX, L. HACKSPILL, E. de MARGERIE, G. RIBAUD, E. TOPSENT, G. VALIRON, H. VILLAT.

PROFESSEURS

E. ROTHE	Physique du globe.
H. OLLIVIER	Physique générale.
E. TERROINE	Physiologie générale.
J. de LAPPARENT	Minéralogie et pétrographie.
G. CERF	Analyse supérieure.
G. DUBOIS	Géologie et paléontologie.
P. FLAMANT	Calcul différentiel et intégral.
P. de BEAUCHAMP	Zoologie et anatomie comparée.
L. BOUNOURE	Biologie générale.
R. ROMANN	Chimie minérale et chimie physique.
G. FOEX	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN	Chimie organique.
H. CARTAN	Mathématiques générales.
H. WEISS	Physico-chimie des hydrocarbures.
L. NEEL	Physique générale.
G. HUGEL	Chimie du pétrole.
R. HOCART	Minéralogie.
R. BONNET	Physique et chimie biologique.
A. CHRÉTIEN	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE	Botanique.
N.	Botanique.
N.	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie générale.

MAITRES DE CONFÉRENCES

Ch. STAEHLING	Chimie appliquée.
A. ROUSSEL	Mathématiques générales.
H. FORESTIER	Chimie.
J. ROTHE	Physique du globe.
Ch. SADRON	Physique générale.
E. WOLFF	Biologie générale.
Ph. L'HÉRITIER	Zoologie.
J. YVON	Physique mathématique.
L. CAGNIARD	Physique du globe.
A. HEE	Botanique.
Ch. EHRESMANN	Mathématiques.

SECRÉTAIRE

E. MARANDON.

A MON MAITRE

MONSIEUR PIERRE JOLIBOIS

A MON PERE ET AMI

MONSIEUR L.-J. OLMER

A MA FEMME

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA
RÉDUCTION DES OXYDES DE FER
EN PRÉSENCE DE SUBSTANCES ÉTRANGÈRES

CHAPITRE PREMIER
INTRODUCTION

La réduction des oxydes de fer par l'hydrogène ou par l'oxyde de carbone a déjà fait l'objet d'un grand nombre de recherches, en raison de la place qu'occupent ces réactions dans la métallurgie. Mais le mécanisme de ces réductions, surtout dans le cas de l'oxyde de carbone, n'est pas encore complètement élucidé, malgré quelques travaux comme ceux qui ont permis à Chaudron de donner ses diagrammes d'équilibre, qui m'ont rendu grand service au cours de mes recherches.

Il m'a semblé intéressant de reprendre la question de la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène en utilisant une méthode qui, je crois, n'a pas encore été employée dans ce cas particulier, celle qui consiste à faire réagir les deux corps à des températures croissant linéairement avec le temps, méthode appliquée avec succès dans d'autres recherches depuis quelques années. J'ai complété l'étude des oxydes purs par celle de l'influence qu'avait sur cette réduction la présence des principales impuretés qui accompagnent

les minerais de fer, ce qui m'a paru présenter un intérêt pratique.

La réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone est beaucoup plus compliquée que la réduction par l'hydrogène, à cause, d'une part, de la décomposition catalytique de ce gaz et, d'autre part, de la carburation possible du fer obtenu. J'espère avoir contribué par ce travail à résoudre quelques-unes des questions qui se sont posées au cours de la méthode employée.

Ce travail a été fait presque entièrement au laboratoire de chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, sous la direction de mon maître, M. le Professeur Jolibois, qui ne m'a ménagé ni les idées directrices, ni les conseils pratiques toujours éclairés et bienveillants. Qu'il veuille bien agréer ici l'hommage de ma profonde reconnaissance.

J'ai effectué la préparation et l'analyse de la plupart des produits sur lesquels j'ai travaillé au laboratoire de la Faculté libre des Sciences de Paris, sous la direction de mon père, professeur de chimie générale, qui a suivi avec sympathie mes recherches et qui m'a toujours encouragé. Il m'est particulièrement agréable de l'en remercier ici très sincèrement.

Je tiens à exprimer à MM. Romann, Chrétien et Néel, professeurs à la Faculté des Sciences de Strasbourg, ma reconnaissance très vive. Sans leur compréhension des circonstances, sans leur accueil généreux, cette thèse n'aurait pu être menée à bonne fin.

Je remercie également M. le Conservateur des collections de l'Ecole des Mines de la bienveillance avec laquelle il m'a confié des échantillons de minerais rares, et Mlle M.-L. Quinet, assistante à la Faculté libre des Sciences, pour les judicieux conseils qu'elle m'a donnés pour l'analyse de mes produits.

PREMIÈRE PARTIE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543521_0159

CHAPITRE II

MÉTHODES D'OBSERVATION DE LA CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION

On se contente souvent de représenter une réaction chimique par le produit initial A et le produit final C, sans essayer de connaître les phénomènes intermédiaires qui ont pu se produire ; on la symbolise par une équation telle que :

$$A \rightarrow C$$

S'il se forme un corps intermédiaire B $(A \rightarrow B, B \rightarrow C)$, cette méthode ne permet de faire que des hypothèses sur la composition de B. En particulier, on ne peut obtenir de résultats suffisamment détaillés dans le cas où l'on étudie, comme dans ce travail, l'influence que peut avoir, sur une réaction principale, l'addition de faibles quantités de matières étrangères (catalyse).

On peut employer une seconde méthode qui permet d'observer la marche même de la réaction en suivant les variations d'une propriété des corps réagissants, comme la masse, le P_H, la résistance électrique, etc. En traçant, ou, mieux encore, en enregistrant photographiquement ces variations en *fonction du temps*, on obtient une courbe qui

peut donner des renseignements intéressants sur la cinétique de cette réaction.

Je vais brièvement rappeler quelques résultats connus pour mieux faire comprendre les méthodes que j'ai employées dans ce travail.

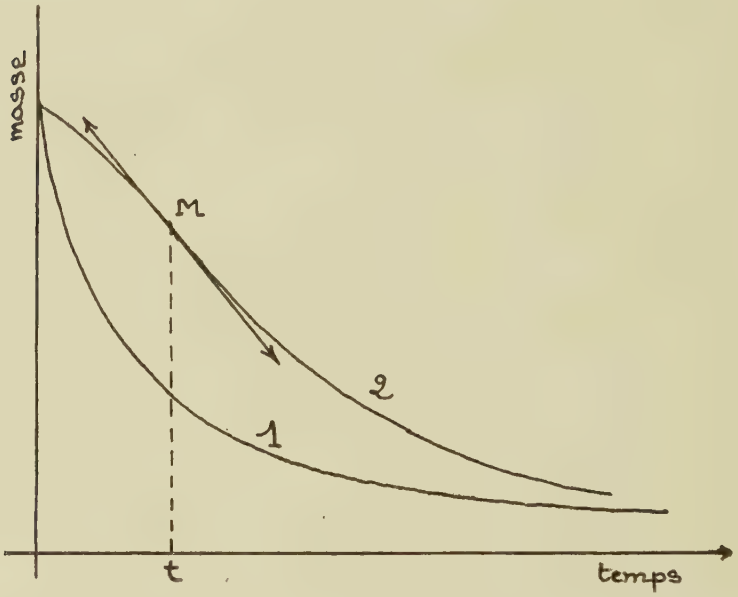

FIGURE 1.

RAPPEL DES MÉTHODES DE RECHERCHES A TEMPÉRATURE CONSTANTE. — On observe en général les variations de la masse du corps réagissant en fonction du temps, *en gardant constante la température.* On obtient alors, *dans le cas d'une réaction homogène*, et si le réactif est en excès, une courbe dont l'équation générale est

$$x = x_o\, e^{-kt} \qquad (1)$$

x étant la masse du corps restant à attaquer au temps t (courbe 1, fig. 1).

S'il se forme un corps intermédiaire B au cours de l'expérience, sa masse q_1, formée au temps t de la réaction, s'exprime par une formule analogue à (1) :

$$q_1 = ax_o\,(1 - e^{-kt})$$

a étant une constante.

Mais, pendant ce temps t, une certaine quantité y de B se sera transformée en produit final C ; entre la quantité restante q_2 et y, on a la relation :

$$q_2 = q_1 - y \qquad (2)$$

D'autre part, la vitesse de transformation de B obéit à la loi :

$$\frac{dy}{dt} = -k'q_2$$

qui nous a servi à établir la formule (1). En portant cette expression de q_2 dans l'identité (2), on obtient une équation différentielle entre y et $\frac{dy}{dt}$:

$$\frac{1}{k'}\,\frac{dy}{dt} = y - ax_o\,(1 - e^{-kt})$$

$$\frac{dy}{dt} - k'y + k'ax_o\,(1 - e^{-kt}) = 0$$

En intégrant, il vient :

$$y = ax_o\left[1 - \frac{k'}{k' - k}\,e^{-kt} + \frac{k}{k' - k}\,e^{-k't}\right] \qquad (3)$$

Cette expression s'annule pour $t = 0$ et tend vers ax_0 lorsque t tend vers l'infini. La vitesse de la réaction :

$$\frac{dy}{dt} = ax_o\,\frac{kk'}{k' - k}\,(e^{-kt} - e^{-k't})$$

s'annule également pour $t = 0$ et $t = \infty$. La courbe repré-

sentant les variations de y en fonction du temps, c'est-à-dire l'évolution de la réaction B → C présente un point d'inflexion ; le calcul de l'abcisse de ce point :

$$t = \frac{Log \frac{k'}{k}}{k - k'}$$

montre que celui-ci existe quelles que soient les valeurs relatives de k et k'. En d'autres termes, on doit trouver sur les courbes un point d'inflexion chaque fois qu'il se forme un corps intermédiaire. L'abcisse de ce point tend vers 0 lorsque $\frac{k'}{k}$ croît indéfiniment, c'est-à-dire lorsque la vitesse de transformation du corps intermédiaire B devient très grande par rapport à celle de la réaction qui lui donne naissance.

La courbe 2 (fig. 1) que l'on obtient en étudiant l'ensemble de la réaction est la somme des deux fonctions (2) et (3) ; elle possède un point d'inflexion, quelles que soient les valeurs de k et k'.

En résumé, on devrait pouvoir observer par cette méthode l'apparition des corps intermédiaires dans une réaction chimique. Mais en réalité, il est difficile d'observer avec précision le début d'une réaction à température constante ; il y a toujours une période préliminaire pendant laquelle il faut échauffer le corps de la température ambiante à la température de l'expérience ou pendant laquelle on met en présence le corps et le réactif. Il est malaisé de déterminer ce qui se produit pendant ces débuts et, comme cette période correspond avec celle de la plus grande vitesse de la réaction, il arrive souvent que le point d'inflexion soit caché par les aberrations des premiers instants. Même si l'on parvenait à reconnaître avec certitude la présence du

point d'inflexion, on ne serait pas fixé sur la nature du corps intermédiaire qui lui correspond : les coordonnées du point d'inflexion, difficiles à déterminer, ne correspondent à rien de défini chimiquement. Il faudra, en général, s'adresser à d'autres méthodes pour préciser la composition des corps intermédiaires. Enfin, ceux-ci, s'ils se forment, peuvent n'avoir qu'un domaine restreint de stabilité ; ils peuvent, en particulier, n'exister aux conditions expérimentales, qu'entre deux températures déterminées. Il est possible qu'aucune des températures auxquelles on a fait les essais ne rencontre ce domaine, et qu'on passe à côté d'une transformation intéressante sans en soupçonner l'existence.

Recherche a température variable. — Ces considérations m'ont décidé à employer une méthode d'étude plus perfectionnée dont M. Guichard [1] a souligné l'intérêt, et qui présente de nombreux avantages sur la précédente ; l'enregistrement des réactions *à température linéairement croissante avec le temps.*

Cette méthode consiste à élever proportionnellement au temps la température du corps à étudier, et à observer pendant la marche de la réaction la variation d'une propriété du corps. On obtient ainsi la courbe de cette variation *en fonction de la température.* Je reviendrai un peu plus loin sur les problèmes que pose un tel choix de coordonnées.

1° *Expression mathématique des courbes.* — Supposons, comme nous l'avons fait plus haut, que la réaction soit *homogène* et que le réactif soit en excès (réaction du premier ordre).

La vitesse de la réduction ne dépend, à une température

(1) M. Guichard, *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, 1113.

déterminée, que de la masse x du corps n'ayant pas encore réagi, et l'expression de cette vitesse va s'écrire :

$$-\frac{dx}{dt} = kx \quad (4)$$

k étant une constante dont Van't Hoff a donné la variation avec la température θ :

$$k = \mathrm{A}a^{\alpha\theta} \quad (5)$$

A, a, α étant des constantes. L'équation (4) se transforme, en remarquant que la variation de température est une fonction linéaire du temps :

$$\theta = gt$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{d\theta}\,\frac{d\theta}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = g\,\frac{dx}{d\theta}$$

On a donc, en remplaçant k par son expression tirée de (5) :

$$\frac{dx}{d\theta} = -\frac{\mathrm{A}}{g}\,a^{\alpha\theta}x$$

c'est-à-dire :

$$\mathrm{L}x - \mathrm{L}x_0 = -\frac{\mathrm{A}}{k\ \mathrm{L}a}\,a^{\alpha\theta}$$

En simplifiant :

$$\mathrm{L}x = \mathrm{M}a^{\alpha\theta} + \mathrm{N}$$

M et N étant des constantes.

On remarque que x décroit de x_0 à 0 lorsque θ varie de $-\infty$ à $+\infty$. De même, la pente de la courbe, qui peut s'exprimer par :

$$-\frac{dx}{d\theta} = \frac{\mathrm{A}x_0}{g}\,\frac{a^{\alpha\theta}}{e^{\mathrm{M}a^{\alpha\theta} + \mathrm{N}}} \quad (6)$$

s'annule pour les valeurs infinies de θ. Cette courbe est encore une courbe en S, possédant un point d'inflexion.

2° *Observation des corps intermédiaires.* — Lorsque la réaction se dédouble, c'est-à-dire se partage en deux phases A → B et B → C la courbe représentant l'évolution de la réaction va, dans la plupart des cas, se dédoubler.

La température s'élevant peu à peu, la première réaction s'effectue d'abord et se termine souvent avant que le système n'atteigne la température à laquelle la seconde phase commence elle-même à se produire. Si l'on enregistre la variation de masse du corps, la simple mesure de l'ordonnée du palier séparant les deux portions de courbe permet de déterminer la composition du corps intermédiaire.

Cas des réactions hétérogènes. — L'explication de la cinétique d'une réaction hétérogène est beaucoup plus difficile à donner. On ne peut plus parler d'une simple vitesse de réaction. A la réaction chimique proprement dite se superposent différents phénomènes physiques qu'il est difficile de déterminer. Chacun de ces phénomènes pose un problème particulier qu'il faut examiner en détail.

Pour fixer les idées, considérons une des réactions étudiées dans ce travail ; la réduction d'un oxyde par l'hydrogène. Il faut distinguer dans cette réaction la vitesse de diffusion de l'hydrogène à l'intérieur d'un granule d'oxyde, la vitesse de la réduction proprement dite, et la vitesse à laquelle s'élimine la vapeur d'eau formée. La vitesse de la réaction que l'on observe est celle du phénomène le plus lent, corrigé plus ou moins profondément des autres suivant leur vitesse. Or les vitesses des diffusions gazeuses dans les solides varient considérablement, non seulement avec chaque solide, mais aussi — pour un corps déterminé — avec son état physique, la façon dont il a été préparé, son degré de division, sa porosité, etc.

Il est impossible de déterminer *a priori* laquelle de ces vitesses sera la plus faible. Les courbes que nous obtiendrons par la méthode de recherche à température variable que nous avons exposée plus haut ne représenteront pas la cinétique de la réaction *chimique* réelle, mais la marche du phénomène global de la réduction. Elles pourront, par conséquent, présenter un intérêt pratique.

Les conclusions auxquelles nous étions arrivées quant à l'apparition des corps intermédiaires sur les courbes sont également valables dans le cas d'une réaction hétérogène ; si la première réaction A → B se termine à une température inférieure à celle où le corps B commence à réagir, la courbe présentera un palier. L'ordonnée de celui-ci indiquera immédiatement la composition du corps intermédiaire.

S'il se produit une modification allotropique d'un des corps réagissant et que cette modification influe sur la vitesse de la réaction, nous obtiendrons sur la courbe un point anguleux dont l'abcisse indiquera la température de la modification.

Les courbes obtenues dans les cas les plus simples (réduction de NiO, fig. 2) présentent une grande partie rectiligne MN, correspondant au point d'inflexion, qui se rattache à l'asymptote de départ par une portion curviligne LM d'assez faible rayon de courbure, ce qui permet de déterminer avec une approximation suffisante la température du début de la réaction, bien que cette température ne soit pas définie chimiquement.

On remarquera le faible rayon de courbure H de la courbe entre la partie pseudo-rectiligne et l'asymptote dont l'ordonnée indique la fin de la réaction. Dans de nombreux cas, que nous étudierons en détail, nous avons observé des paliers (courbe 2, fig. 2) correspondant à la formation de corps intermédiaires, dont les formules ont

pu être déterminées par la mesure de l'ordonnée de ces paliers. L'analyse chimique a confirmé les résultats trouvés par cette méthode.

Il peut arriver (courbe 3, fig. 2) que les températures de début des deux réactions partielles A → B et B → C soient assez peu différentes, ou que la première réaction soit très

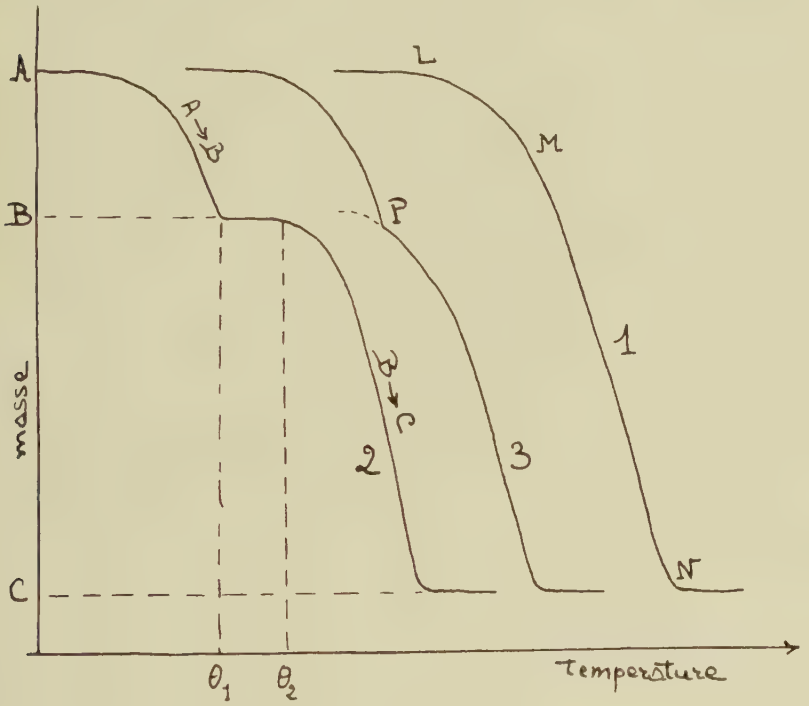

FIGURE 2.

lente. Le système peut alors atteindre la température θ_2 du début de la seconde réaction B → C avant que la première A → B ne soit achevée. La courbe ne présente plus qu'un simple point anguleux P, correspondant *à la fin* de la réaction A → B [1]. L'ordonnée de ce point est plus

[1] Le *début* des réactions est toujours très lent ; il n'apparaît pas sur les courbes comme un point onguleux.

petite que celle qui correspondrait à la composition du corps intermédiaire ; on peut parfois retrouver le palier de la courbe 2 en recommençant l'expérience à une vitesse d'échauffement plus faible qui donne ainsi à la réaction $A \rightarrow B$ le temps de s'achever avant que la réaction $B \rightarrow C$ ne commence à se produire.

L'observation d'une réaction à température linéairement croissante avec le temps permet donc d'obtenir, en un minimum d'expériences :

La température du seuil de la réaction principale ;
Le nombre et la composition des corps intermédiaires ;
Les températures des seuils de réaction de ces corps.

De plus, la mise en route des expériences ne présente aucune difficulté ; on part de la température ambiante, la température croît régulièrement, et la courbe est régulière depuis le début de l'expérience.

Dans tous les cas, cette méthode peut être complétée par des expériences faites à température constante, soit que l'on veuille examiner une transformation particulièrement intéressante ou vérifier une hypothèse sur le mécanisme de la réaction. Mais la température des expériences à faire est fixée par les résultats obtenus dans l'essai précédent. On évite de ce fait les tâtonnements inévitables lorsqu'on cherche par la méthode à température constante à déterminer la température d'apparition d'un phénomène.

CHAPITRE III

PROBLÈMES QUE POSE LA MÉTHODE D'OBSERVATION A TEMPÉRATURE VARIABLE

Je me suis inspiré, pour résoudre certains de ces problèmes, des travaux que Vallet a effectué au moyen de cette méthode sur la déshydratation de divers sels [1].

Influence du débit gazeux. — On verra plus loin (chapitre IV) que le corps à réduire, pulvérisé, est placé dans un tube que parcourt le gaz réducteur. Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'étudier la réduction de l'oxyde salin de fer par l'hydrogène :

$$Fe^3O^4 + 4H^2 \rightarrow 3Fe + 4H^2O$$

Il est bien évident que si le gaz réducteur ne se renouvelle pas, la proportion de vapeur d'eau formée par la réduction va augmenter, en même temps que va diminuer la proportion d'hydrogène. On va bientôt arriver à un mélange gazeux tel que l'oxyde et le métal vont se trouver en équilibre. Il faut, pour que la réduction se produise totalement, que le rapport des pressions partielles

[1] P. Vallet, Recherches sur la méthode d'étude des systèmes chimiques par variation de masse en température variable (*Thèse*, Jouve, Paris, 1936).

$\frac{[H^2]}{[H^2O]}$ soit à chaque instant supérieur à la constante d'équilibre k correspondant à la réaction.

Il est difficile d'exprimer quantitativement la vitesse de circulation à obtenir pour que le rapport $\frac{[H^2]}{[H^2O]}$ conserve une valeur donnée ; on ne connaît, en effet, qu'approximativement la vitesse de réduction, on ignore suivant quelle loi la vapeur d'eau est entraînée par le courant gazeux, entraînement qui dépend de la surface de contact entre le gaz et la poudre, de la porosité des grains d'oxyde, etc. Cependant, sans chercher un résultat absolu, il est facile de comparer sur un même corps, dans les mêmes conditions, l'influence du débit sur la forme des courbes.

J'ai donc fait plusieurs expériences, avec des vitesses de circulation de l'hydrogène variant de 10 à 300 cc. à la minute, sur le même poids d'oxyde, tous les autres facteurs restant identiques. Les courbes obtenues se superposent dans tous les cas ; à peine peut-on observer un léger ralentissement de la réduction quand on utilise la vitesse de circulation de 10 cc. à la minute. Ce résultat ne doit pas surprendre ; on verra que l'appareil que j'ai employé avait été prévu pour que la baisse de pression provenant de l'absorption de l'eau ou de l'anhydride carbonique formée dans la réduction n'excédât pas 10 cm. de mercure. Cette diminution de pression correspond à la mise en réaction de 400 cc. d'hydrogène, c'est-à-dire à un poids d'environ 1 gr. de Fe^2O^3.

Les vitesses de circulation utilisées amènent ces 400 cc. de gaz en un temps qui varie de 40 minutes à 1,3 minutes. Les réductions les plus rapides que j'ai rencontrées (celles du Fe^2O^3 pur) n'ont qu'une vitesse beaucoup plus faible ; celle-ci, facilement calculable dans la partie rectiligne des

courbes, correspond à une mise en jeu d'environ 6 cc. d'hydrogène par minute. La quantité de gaz réducteur, passant à chaque instant sur l'oxyde, est ainsi très supérieure à celle nécessaire à la réduction. D'autre part, la poudre couvre toute la section du tube de silice où se fait la réaction, et cette section est assez faible (1,5 cm.²). Le gaz atteint donc, à cet endroit, une grande vitesse en passant à travers les interstices de la poudre. Il est difficile de s'imaginer que la vapeur d'eau puisse s'y accumuler à moins qu'elle n'y subisse une adsorption très énergique.

Tous ces résultats font apparaître un nouvel avantage de cette méthode d'étude ; la vitesse de la réaction étant sensiblement constante dans un grand intervalle de température, la quantité de gaz nécessaire à la réduction et au « balayage » de la vapeur d'eau est aussi constante. Pour un débit de gaz utilisé, le rapport $\frac{[H^2]}{[H^2O]}$ reste donc sensiblement constant pendant toute la durée de la réaction et les vitesses de réaction à différents instants sont comparables entre elles. La vitesse d'une réaction faite à température constante change, au contraire, considérablement (courbe 1, fig. 1). Si l'on ne veut pas attendre un temps exagéré la fin de la réaction, il est nécessaire de débuter avec une vitesse assez grande ; dans ces conditions, il est souvent difficile de réaliser la condition $\frac{[H^2]}{[H^2O]} = k$. On peut avoir ainsi des anomalies qui rendent les courbes complètement illisibles ou qui conduisent à des conclusions erronées.

Influence de la vitesse de chauffe. — L'expression de la pente des courbes théoriques,

$$-\frac{dx}{d\theta} = \frac{Ax_o}{g} \cdot \frac{a^{\alpha\theta}}{e^{Ma^{\alpha\theta} + N}}$$

obtenue dans le chapitre précédent montre qu'elle est, pour une même température, inversement proportionnelle à g, c'est-à-dire à la vitesse de chauffe. En d'autres termes, une expérience conduite à une allure rapide de chauffe ne se terminera qu'à une température plus élevée qu'une expérience identique dans laquelle la vitesse de chauffe aurait été plus faible (1).

Les courbes expérimentales de la figure 3 confirment qualitativement ce résultat ; je les ai obtenues en réduisant un même poids d'oxyde ferrique avec des vitesses différentes d'échauffement. Le domaine de température parcouru avant l'achèvement de la réaction est d'autant plus grand que la chauffe est plus rapide ; il peut arriver qu'on atteigne, par une chauffe rapide, la température d'apparition d'un phénomène, et que la courbe présente un accident qui ne serait pas apparu dans une expérience faite à un échauffement plus lent. D'un autre côté, j'ai fait observer que le palier indiquant la formation d'un corps intermédiaire peut se transformer un un simple point anguleux, ou s'effacer entièrement au cours d'une chauffe trop rapide, si les températures de début des réductions de ce corps et de celui qui lui donne naissance sont assez voisines.

Il me paraît nécessaire d'effectuer sur chaque corps deux expériences à des vitesses de chauffe aussi différentes que possible pour juger du processus général de la réduction dans les limites de températures employées.

Je ne puis que faire remarquer une fois de plus que cette méthode d'observation donne en un très petit nombre d'expériences tous les renseignements concernant la réaction

(1) La durée de la première expérience est plus petite que celle de la seconde, mais la température monte plus vite dans le premier cas. Il s'agit ici de la *pente* des courbes $\frac{dx}{d\theta}$ et non pas de la vitesse de la réaction $\frac{dx}{dt}$

étudiée et les donne avec une précision et une certitude difficile à atteindre par la méthode d'étude à température constante.

Influence de la finesse des grains. — Tous les

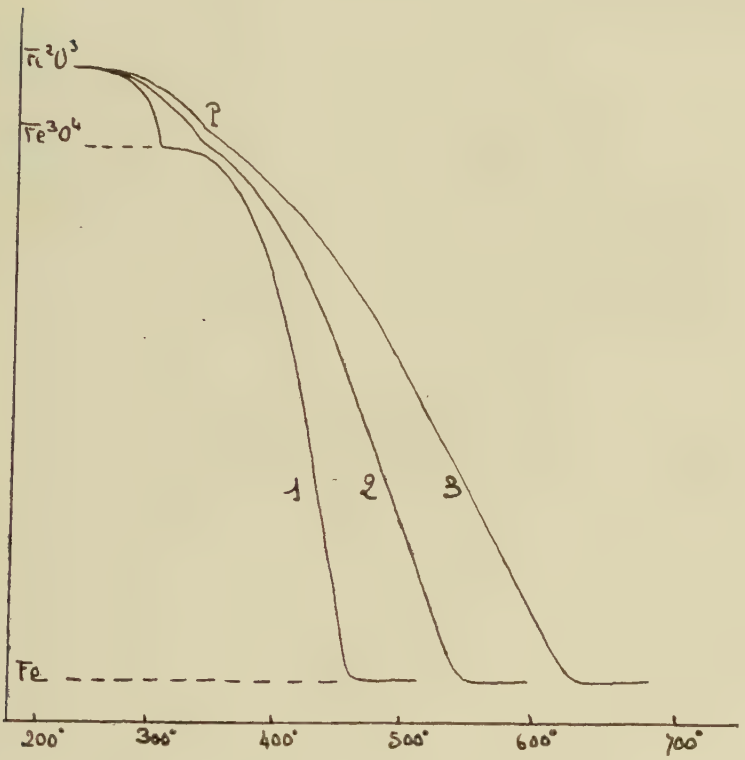

Figure 3.

Courbe 1 : 100° en 90 minutes.
» 2 : » » 36 »
» 3 : » » 15 »

produits analysés étaient pulvérisés. L'influence du degré de pulvérisation peut être très importante sur la diffusion de l'hydrogène dans les grains ou l'élimination de la vapeur d'eau. Plusieurs expériences conduites sur des corps iden-

tiques, mais pulvérisés à différentes finesses de grains m'ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

1° L'influence de la pulvérisation est nulle sur les oxydes ou mélanges d'oxydes préparés par voie humide. Ce fait tend à prouver que la porosité de tels précipités est si grande que la diffusion de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau à travers les granules s'effectue parfaitement, quelle que soit la finesse des grains. J'ai évité de pulvériser les produits trop finement, car il peut en résulter une agglomération des grains qui amène l'obstruction de la chambre à réaction ou des entraînements de poudre par le courant gazeux.

2° Le degré de pulvérisation a, par contre, une légère influence sur les produits naturels : minerais ou minéraux. La réduction se poursuit un peu plus rapidement avec un produit finement broyé qu'avec un produit plus grossier. Mais cette influence est très faible et ne se manifeste que par un léger décalage des courbes vers la gauche pour les oxydes finement pulvérisés.

Pour des raisons de commodité, j'ai pulvérisé tous les corps étudiés à la même finesse : tamis 120, en éliminant les particules trop fines à travers un tamis 200.

CHAPITRE IV

APPAREILLAGE

J'ai supposé jusqu'ici que l'on suivait la marche de la réaction en mesurant la variation de masse de l'oxyde au cours de l'expérience. On réalise pratiquement cette mesure, comme l'a fait VALLET [1], en suspendant au fléau d'une balance la nacelle contenant le corps. On pointe, ou l'on enregistre les déplacements par un système optique ou mécanique.

Ce dispositif exige, pour laisser passer le fil de suspension, une communication entre l'intérieur et l'extérieur de l'appareil, ce qui aurait produit, dans le cas de ce travail une dépense exagérée de gaz réducteur, sans parler de l'inconvénient causé par la présence de l'oxyde de carbone dans l'atmosphère du laboratoire, ou du danger d'explosion due à une rentrée d'air dans l'appareil.

J'ai tourné la difficulté en enregistrant les *variations de pression* du gaz réducteur maintenu à volume constant [2] ; la diminution de pression résultait de l'absorption des produits gazeux de la réduction, eau ou anhydride carbonique, par des réactifs appropriés. Pour éviter la saturation de l'atmosphère entourant l'oxyde par l'eau ou le CO^2, ainsi

[1] P. VALLET, *loc. cit.*

[2] Méthode déjà utilisée par P. JOLIBOIS pour l'étude de la réduction des oxydes d'urane, *C. R.*, 1921, *C. R. 172*, 809.

que pour amener ceux-ci en contact avec leurs absorbeurs, j'ai dû organiser une circulation du gaz réducteur à travers l'appareil.

Le schéma de ce dernier est représenté sur la figure 4.

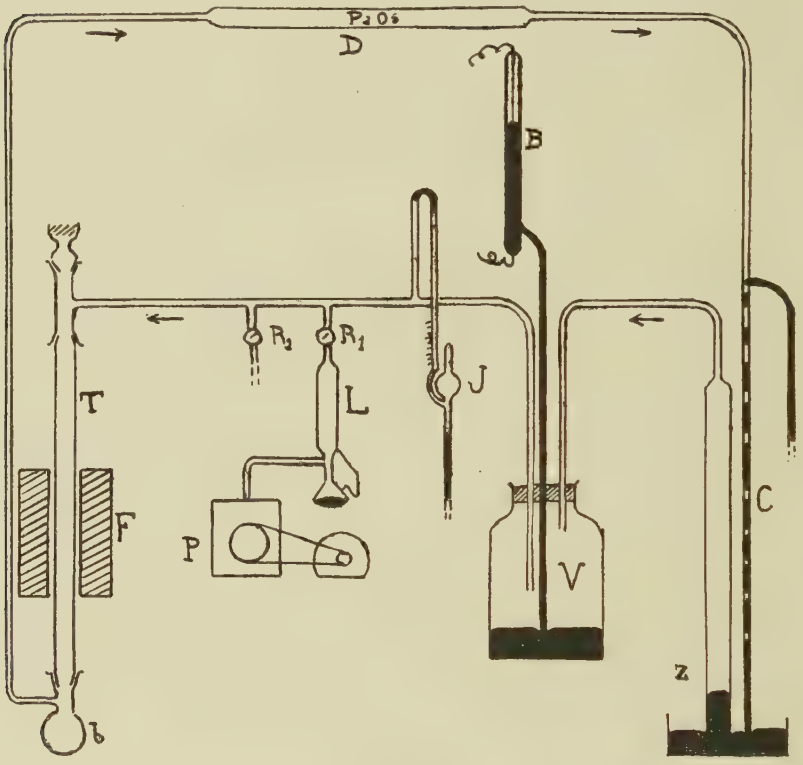

FIGURE 4.

Le gaz est mis en circulation par la chute à mercure C ; celle-ci comporte une remontée mécanique de mercure non représentée sur la figure et fonctionne sans surveillance. Le gaz passe ensuite dans le flacon V de 1.500 cc. de capacité, jouant le rôle de réservoir et de régulateur, puis à travers la chambre à réaction T. Il se débarrasse de son humidité sur l'anhydride phosphorique contenu dans le petit ballon *b*

et le tube desséchant D (remplacé par un tube à potasse dans les expériences faites avec l'oxyde de carbone), et revient enfin à la chute à mercure.

Une dérivation fermée par le robinet R_1 permet de faire le vide dans l'appareil au moyen de la pompe à huile P et de la trompe de Langmuir L, cependant qu'un second robinet R_2 permet, une fois l'appareil purgé, d'introduire le gaz réducteur, dont on suit la pression sur le baromètre B, qui sera décrit plus loin. Une jauge de Mac Leod J permet de mesurer les faibles pressions, et de se rendre compte du vide obtenu pendant la purge afin de vérifier l'étanchéité des canalisations. L'appareil a un volume total d'environ 3 litres.

La chambre à réaction (fig. 5) est un tube en silice fondue (2) placé dans l'axe du four électrique F. De 50 cm. de long et de 15 mm. de diamètre, ce tube est terminé par deux rodages ; le rodage inférieur le relie au petit ballon *b* contenant le P^2O^5 destiné à absorber les gouttelettes d'eau condensées pendant la réduction. La partie supérieure (3) est reliée au reste de la canalisation par un rodage *r* et supporte, toujours au moyen d'un rodage, la pièce 4. Celle-ci est solidaire d'un

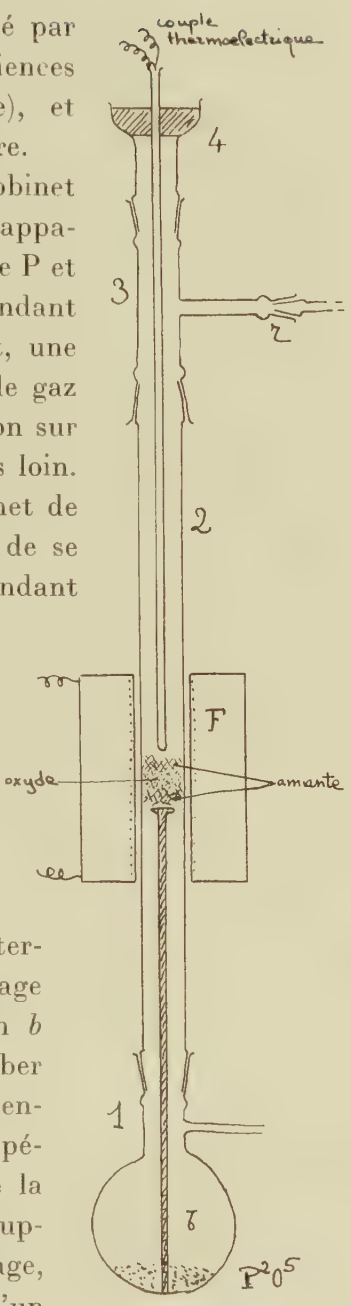

FIGURE 5.

tube de silice fondue de 5 mm. de diamètre plongeant jusqu'au milieu du four et protégeant le couple thermo-électrique.

Tout le système peut être démonté avec la plus grande facilité pour le nettoyage et le rechargement en oxyde entre chaque expérience.

Le corps à étudier, pulvérisé finement, est maintenu entre deux tampons d'amiante soigneusement purifiée au milieu du four (fig. 5). Le tampon inférieur est soutenu par une petite baguette pleine en silice reposant sur le fond du ballon *b*. La poudre est ainsi maintenue solidement et ne peut s'échapper au moment de la purge ou du remplissage. On préserve les rodages supérieurs de l'échauffement montant du four par un courant d'eau circulant dans un tuyau de plomb entourant la partie externe de ces rodages et non représenté sur la figure.

Le four F est un four tubulaire dont l'enroulement, en fil de Nichrome de 8/10^{e} de mm., d'une résistance totale de 12 ohms, est noyé dans un ciment spécial. Une tôle d'aluminium en forme l'enveloppe extérieure et diminue le rayonnement calorifique. Sa température peut être portée à 1000°, et c'est cette température que j'ai prise dans mes expériences comme limite supérieure de l'échauffement.

Circulation des gaz. — J'ai utilisé, au cours de l'étude de l'influence de la vitesse de circulation du gaz sur la vitesse de la réduction, des chutes à mercure dont le capillaire, plus ou moins fin, donnait des débits compris entre 10 et 50 cc. à la minute. J'ai obtenu des débits supérieurs avec une pompe spéciale dont je vais dire quelques mots.

L'organe principal de cette pompe (fig. 9) est un tube de caoutchouc introduit dans le circuit du gaz et disposé

suivant une circonférence presque complète sur une plaque de laiton. Deux galets roulent sur lui en le comprimant et à chaque tour chassent le gaz qui est contenu dans le tube. Je n'ai représenté, sur la figure, qu'un seul de ces galets, G. La pression des galets sur le tube est assurée par le ressort R, et le système est mis en rotation par un moteur actionnant la poulie P. Le débit de cette pompe *p* peut être considérable ; dans le modèle réalisé, il atteignait 300 cc. à la minute. La pompe fonctionne régulièrement et est pratiquement étanche. Le seul inconvénient provient de l'usure du tube de caoutchouc par suite du frottement des galets. On y remédie en partie en recouvrant le tube d'une feuille mince de gomme d'excellente qualité.

J'ai utilisé, pour les expériences normales, une chute à mercure dont le débit était d'environ 50 cc. à la minute. Les débits supérieurs à une centaine de cc. à la minute étaient trop violents et entraînaient dans les autres parties de l'appareil les particules fines du corps étudié.

Mesure des températures. — J'ai utilisé le couple platine/platine-rhodium à 5 %, soustrait à l'action réductrice des gaz de l'appareil par le petit tube de silice dont j'ai parlé plus haut. Le contact du couple avec le bifilaire du galvanomètre était assuré par du mercure contenu dans deux godets de verre renfermés dans un cylindre de cuivre qui assurait l'uniformité de température et jouait le rôle de soudure froide. La température du laboratoire étant très constante, il n'avait pas été prévu de correction de température pour cette soudure froide.

On lisait la température actuelle de l'expérience sur un millivoltmètre E (fig. 8) gradué directement en degrés, et branché en dérivation avec le galvanomètre enregistreur g_2.

Le couple avait été préalablement gradué par l'observation des points de fusion du soufre, de l'antimoine, du zinc et de l'argent.

Dispositif de réglage du four. — Il est absolument essentiel, pour pouvoir interpréter les courbes, de faire croître la température bien linéairement avec le temps.

Nous avons vu que les courbes étaient en grande partie presque rectilignes ; il est évident que toute variation brusque de la vitesse de chauffe aurait pour conséquence l'inscription d'un point anguleux sur la plaque photographique, point qui ne correspondrait à aucun phénomène physique ou chimique. Une montée de température régulière, mais non proportionnelle au temps, compliquerait sans nécessité l'étude des courbes, et empêcherait leur comparaison.

J'ai réalisé, pour obtenir cette ascension linéaire de température, le dispositif donné par Vallet [1] et Lombard [2]. La figure 6 en indique le principe ; le four principal F dans lequel est placée la chambre de réduction est branché en série avec le four auxiliaire F'. Ce dernier est formé d'un simple fil de Nichrome enroulé sur le réservoir d'un gros thermomètre à mercure. Il est peu calorifugé. Un fil métallique rigide P plongeant dans la tige du thermomètre commande, par son contact avec la colonne de mercure, un disjoncteur D coupant le circuit des deux fours. La pointe P est attachée à un fil de soie souple enroulé sur une poulie solidaire d'un mouvement d'horlogerie H.

Le ménisque du mercure suit donc fidèlement la pointe P dans son mouvement ascendant, et, par suite, la tempé-

[1] P. Vallet, *loc. cit.*
[2] V. Lombard, 1926, *Bull. Soc. Chim.*, *39*, 948.

rature du four F' monte linéairement avec le temps. Un rhéostat R, placé en dérivation de F', permet de ne faire passer en F' qu'une fraction donnée du courant passant dans F. Un transformateur règle l'intensité totale dans tout

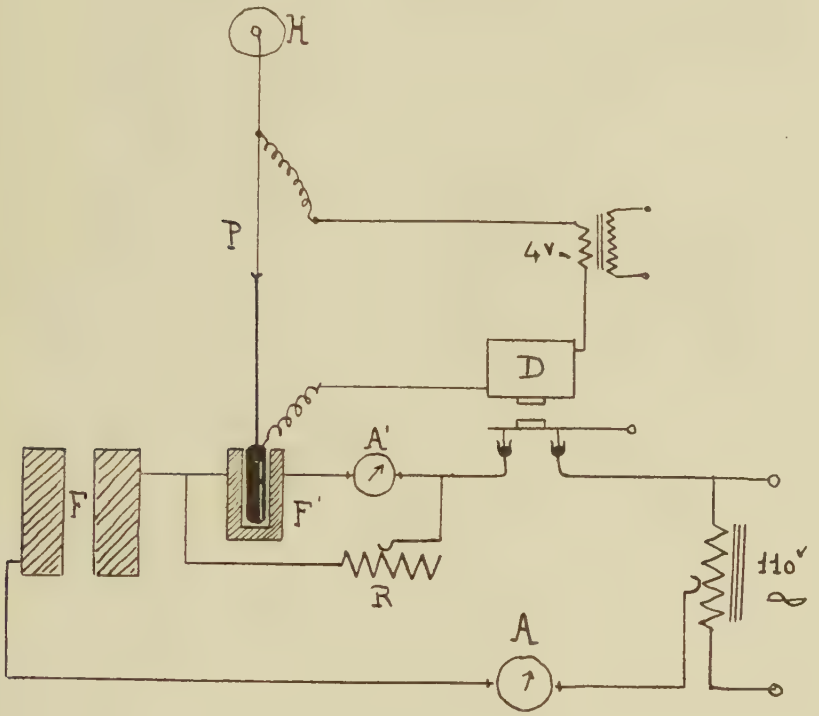

FIGURE 6.

le dispositif. Enfin, deux ampèremètres A et A' indiquent l'intensité dans chaque four.

Un tel dispositif donne, pour une position déterminée de R, une montée de température très régulière dans le four principal. Le réglage dépend de nombreux facteurs dont le plus important est le rapport des rayonnements calorifiques des deux fours. On a donné dans la figure 7 quelques courbes température-temps du four F, obtenues pour

différents réglages de R. On a indiqué, pour la courbe 3, correspondant au réglage optimum, la différence entre la température lue à un certain moment et celle calculée à ce même moment d'après la courbe théoriquement linéaire ;

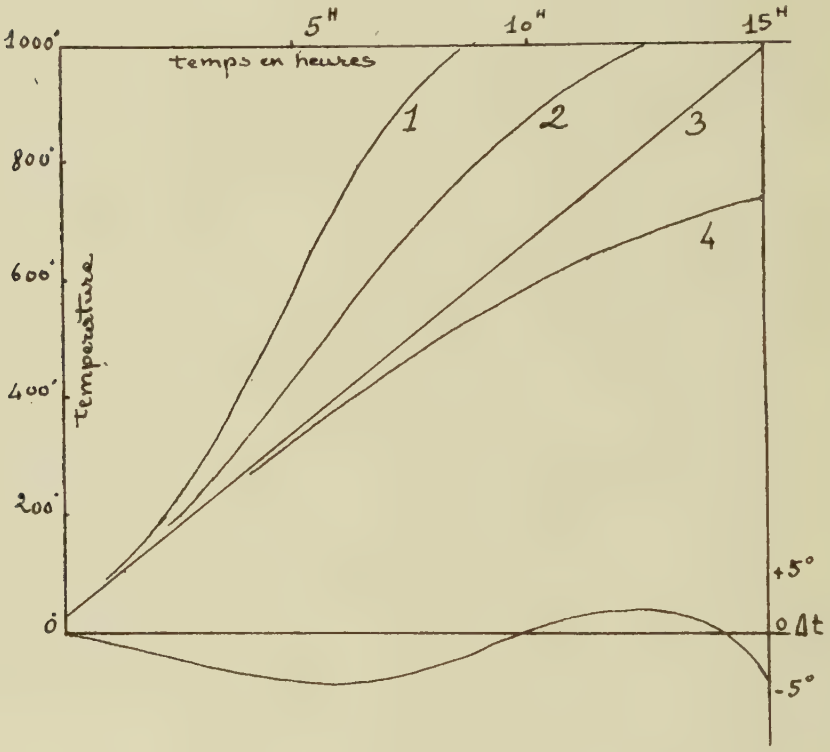

FIGURE 7.

l'écart varie au cours de l'expérience, mais n'est jamais supérieur à 5°.

Une fois effectué le réglage qui donne l'ascension de température proportionnelle au temps, il suffit, pour obtenir d'autres vitesses linéaires d'échauffement, de changer la vitesse d'ascension de la pointe P, c'est-à-dire de changer le diamètre de la poulie fixée au mouvement d'horlogerie ; la vitesse de chauffe reste proportionnelle au temps. J'ai

fait réaliser un jeu de poulies correspondant à des vitesses de chauffe de 65°, 100° 175° et 300° à l'heure.

Le four F' étant peu calorifugé, les interruptions de courant se succèdent à la cadence de 5 à 8 à la minute, ce qui assure une chauffe régulière de la chambre à réaction, le four principal ayant une grande inertie calorifique.

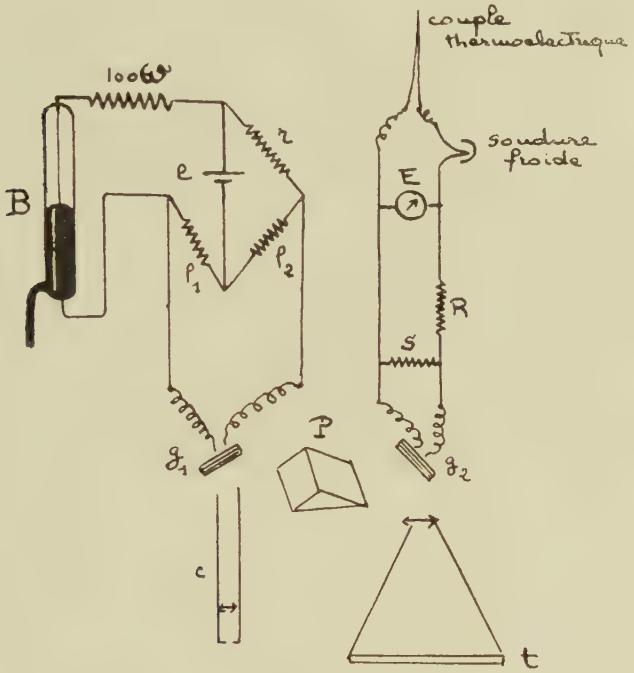

FIGURE 8.

MESURE DES PRESSIONS. — J'ai repris le dispositif décrit par JOLIBOIS (1) et appliqué par différents auteurs, en particulier par HACKSPILL (2). Le baromètre B (fig. 8) contient suivant son axe un fil de platine très fin soudé à son extrémité supérieure à un plus gros fil de même métal qui tra-

(1) P. JOLIBOIS, 1921, *C. R.*, *172*, 809.
(2) HACKSPILL, 1930, *Ann. de Chimie*, *14*, 234.

verse le verre et assure le contact avec l'extérieur. Le fil fin est légèrement tendu à son extrémité inférieure par un ressort en fer pur fixé à un autre fil de platine assurant le second contact.

La résistance de la colonne de mercure étant négligeable devant celle du fil de platine, la résistance du système est inversement proportionnelle à la hauteur du mercure dans

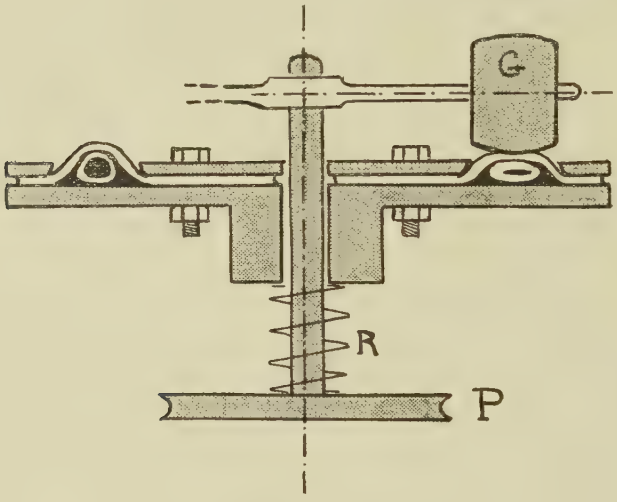

FIGURE 9.

le baromètre. La section du baromètre étant négligeable devant la section du vase V, la résistance est ainsi inversement proportionnelle à la pression dans l'appareil.

Il faut noter en passant que la variation de la pression atmosphérique n'a pas d'influence sur la pression à l'intérieur de l'appareil, puisque celui-ci est complètement clos.

La pression initiale (72 cm. de mercure) de mes expériences était légèrement inférieure à la pression atmosphérique pour maintenir les boisseaux des robinets et les rodages en place. La masse de l'oxyde à réduire était calculée de telle

sorte qu'à la réduction totale correspondait une diminution de pression de 10 cm. de mercure. L'expérience n'était donc pas faite rigoureusement à pression constante et, théoriquement, l'introduction de cette nouvelle variable pouvait compliquer mon étude. En fait, l'influence d'une si faible variation de pression est nulle sur le processus et sur la vitesse des réductions que j'ai étudiées ; elle n'a jamais été mentionnée par les auteurs qui ont étudié ce sujet, et je n'ai moi-même jamais observé une anomalie qui pût lui être imputée.

J'ai déjà fait remarquer que la température du laboratoire ne variait sensiblement pas. Les variations de pression pouvant provenir d'un changement de la température extérieure étaient donc extrêmement faibles, extrêmement lentes et par conséquent négligeables. On ne peut, au contraire, négliger la variation de pression provenant de l'élévation de température du gaz contenu dans la chambre à réaction ; le volume de cette chambre étant d'environ 40 cc., la variation de pression correspondant à une élévation de température de 1000° atteint 4 mm. de mercure. Heureusement, cette augmentation de pression se produit proportionnellement au temps, et la rectification des clichés, si l'on voulait la faire, s'obtiendrait très facilement en remplaçant les coordonnées rectangulaires par des coordonnées très légèrement obliques.

Enregistrement des courbes. — Les variations de pression et de température sont enregistrées photographiquement par un galvanomètre double de Saladin et de Chatelier. La figure 8 représente schématiquement les connections depuis le couple et le baromètre jusqu'aux deux galvanomètres g_1 et g_2.

Le baromètre B forme, avec une résistance de 100 ohms,

l'une des branches d'un pont de Wheatstone dont on a ajusté une autre branche r de telle sorte que le pont soit équilibré pour une position moyenne du mercure dans le baromètre. Deux autres résistances ρ_1 et ρ_2 complètent le pont. La force électromotrice est fournie par un accumulateur au Nickel e.

Le couple thermo-électrique est relié au millivoltmètre E servant aux lectures directes, puis à g_2 par l'intermédiaire d'une résistance R ajustée de telle sorte que le spot lumineux parcourt l'étendue de la plaque pour l'élévation de température réalisée (20° à 1000°). Une résistance s de 300 ohms en dérivation sur g_2 sert à rendre apériodiques les oscillations qu'il pourrait prendre.

Le faisceau lumineux produit par le collimateur c se réfléchit sur le miroir de g_1 ; les déplacements horizontaux du faisceau sont rendus verticaux après passage à travers le prisme de Lissajoux P. Le système des deux galvanomètres inscrit sur la plaque t un point dont les coordonnées sont des fonctions de la température et de la pression dans l'appareil. Ces fonctions ne sont pas rigoureusement linéaires, et il est nécessaire de graduer, par une expérience préliminaire, une plaque photographique en fonction de la température lue sur le millivoltmètre et en fonction de la hauteur du mercure dans B. On rapporte chaque fois les graduations de cette plaque sur les courbes obtenues ultérieurement.

Enregistrement a température constante. — Je me suis servi du même appareillage pour étudier certaines réactions à température constante. On prépare l'appareil comme pour une expérience à température variable, mais on fixe le four F à l'extrémité supérieure du tube de silice, de telle sorte qu'il ne puisse échauffer le produit. On place la

pointe P du régulateur à la hauteur correspondant à la température désirée. Lorsque l'équilibre des températures est réalisé, on fait coulisser le four F à sa position normale. La durée de la période d'échauffement est ainsi réduite au minimum.

On enregistre les variations de pression sur du papier sensible enroulé sur un tambour entraîné par un moteur synchrome, et tournant d'un mouvement uniforme autour de son axe.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE V

RÉDUCTION DES OXYDES DE FER PAR L'HYDROGÈNE

I. — OXYDE MAGNÉTIQUE Fe^3O^4

Préparation. — J'ai utilisé la préparation classique de cet oxyde ; c'est-à-dire la réduction de l'oxyde ferrique par un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau : $\frac{[H^2O]}{[H^2]} = 0{,}5$ ([1], [2]). Parfois, j'ai simplement réoxydé, par la vapeur d'eau, à 500°, le fer réduit dans une expérience antérieure. Ces réductions et ces oxydations étaient faites, en règle générale, dans le tube de silice lui-même servant aux expériences ; on diminuait ainsi le plus possible les manipulations et l'on préservait l'oxyde d'une altération par l'atmosphère du laboratoire.

Résultats. — La courbe 1 de la figure 10 représente la réduction de l'oxyde magnétique pur préparé au laboratoire ; elle commence vers 325° et se poursuit régulièrement jusqu'à l'obtention du fer. Ni la température de formation de l'oxyde, ni la manière dont il a été préparé ne semble influer sur la température à laquelle débute la réduction.

([1]) S. Hilpert et J. Bayer, 1911, *Berg.*, *44*, 1612.
([2]) J. Hugget, 1928, *Thèse*, Paris.

Certains auteurs ont prétendu, soit en admettant pour ce corps la formule Fe^2O^3, FeO (1), soit par des considérations thermodynamiques (2), soit par l'observation de la cinétique

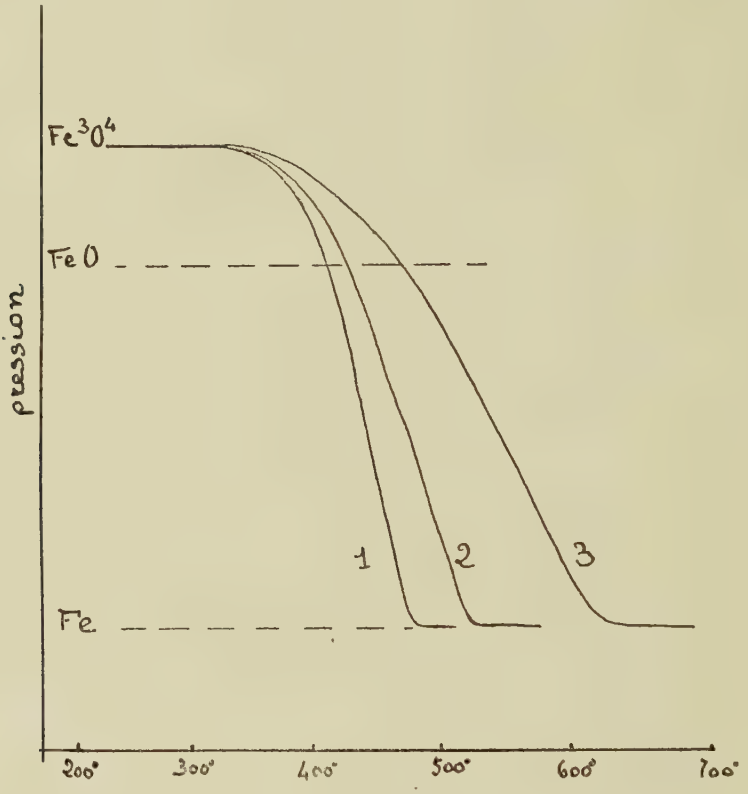

FIGURE 10.

de la réduction (3) que celle-ci devait s'effectuer d'après le mécanisme suivant :

$$Fe^3O^4 + H^2 \rightarrow 3FeO + H^2O \qquad (1)$$

suivie de : $3FeO + 3H^2 \rightarrow 3Fe + 3H^2O \qquad (2)$

(1) A. GREISSLER, 1863, *J. Pr. Ch.*, *82*, 277.
(2) TCHOUFFAROW, 1934, *J. Chim. Phys. Russe*, *5*, 1103.
(3) K. HOFFMANN, 1925, *Z. ang. Chem.*, *38*, 715.

Mais il faut se rappeler que l'oxyde ferreux n'est stable qu'aux températures supérieures à 570° et ne peut exister, à ces températures, que dans des mélanges gazeux conte-

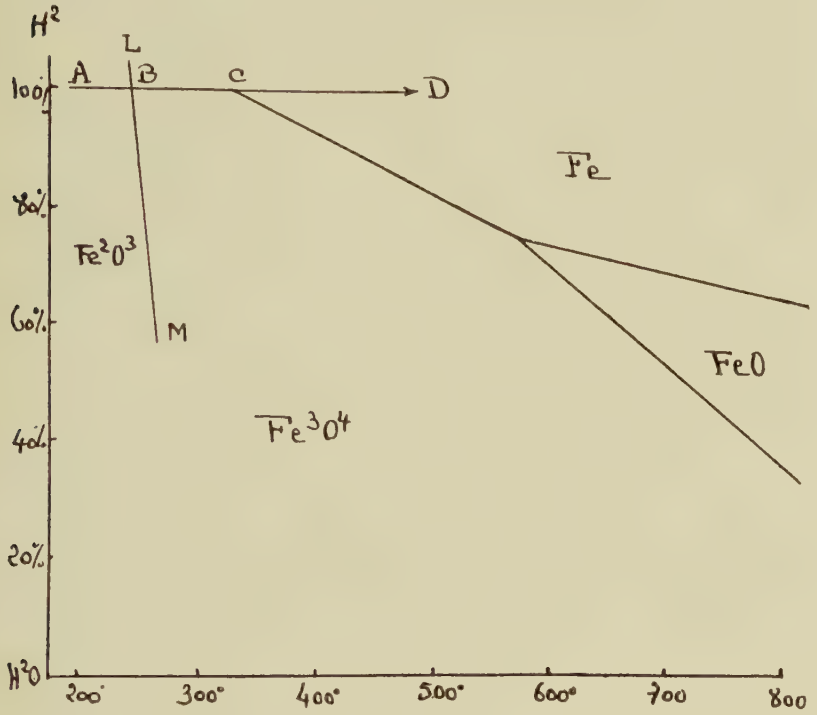

FIGURE 11.

nant une certaine proportion de vapeur d'eau [1] (voir le diagramme de la fig. 11). Il semblerait donc que le mécanisme indiqué dans les formules précédentes dût être remplacé par :

$$Fe^3O^4 + H^2 \rightarrow 3FeO + H^2O \qquad (1)$$

suivie de : $3FeO \rightarrow 3/4\ Fe^3O^4 + 3/4\ Fe$ (3)

L'une ou l'autre de ces hypothèses a l'avantage de faire

[1] G. CHAUDRON, 1921, *Ann. Chim.*, *16*, 253.

intervenir des réactions du premier ordre, alors que la réaction directe :

$$Fe^3O^4 + 4H^2 \rightarrow 3Fe + 4H^2O \qquad (4)$$

est d'ordre beaucoup plus élevé.

Mais il s'agit ici de réactions hétérogènes ; il est absolument illusoire, ainsi que l'a fait remarquer Jolibois [1] de chercher à tirer des conclusions sur l'ordre de telles réactions à partir de l'observation de leur cinétique ou de considérations thermodynamiques. Nous verrons d'ailleurs plus loin des exemples indubitables de réactions d'ordre assez élevé dont la cinétique, telle qu'on peut l'observer sur les courbes, est sensiblement la même que celle des réactions beaucoup plus simples.

De plus, je n'ai jamais pu mettre en évidence par l'analyse chimique la présence d'oxyde ferreux au cours de la réduction de l'oxyde magnétique dans les produits obtenus en arrêtant la réduction par un refroidissement rapide. Et d'autre part, la formation de cet oxyde ferreux n'a jamais été mise en évidence sur mes courbes. Cet oxyde, s'il se forme, n'a donc qu'une existence éphémère.

La courbe 2 de la figure 10 représente la réduction d'un échantillon très pur de magnétite naturelle, la courbe 3, la réduction d'un minerai de fer provenant de Gallivare (Suède), et dont la composition était la suivante :

Fe^3O^4	78 %
Apatite.	14 %
SiO^2	3 %

Une expérience préliminaire avait montré que l'apatite

[1] P. Jolibois, 1912, *C. R.*, *155*, 353 ; — 1913, *C. R.*, *156*, 792.

fluorée, seule, ne se réduisait pas aux températures inférieures à 1000°

On remarque que les trois courbes sont analogues et que les vitesses des trois réductions sont sensiblement les mêmes.

II — OXYDE FERRIQUE Fe^2O^3

Oxyde ferrique préparé au laboratoire.

Préparation. — J'ai obtenu un oxyde très pur en précipitant par l'ammoniaque une solution de chlorure ferrique R. P. Poulenc. Le gel est lavé pendant plusieurs jours à l'eau légèrement ammoniacale jusqu'à disparition de toute trace d'ion chlore dans l'eau de décantation. On sèche le précipité à l'étuve à 150°. Les dernières traces d'eau sont éliminées dans l'appareil même au cours de la purge, par un léger chauffage.

J'ai également utilisé l'oxyde ferrique pur et anhydre Poulenc, obtenu par calcination prolongée à 400° du nitrate.

Résultats. — Les auteurs ne s'accordent guère sur la température à laquelle débute la réduction de l'oxyde ferrique ; les chiffres varient de 200° à 400°.

Les avis sont encore plus partagés quant au mécanisme même de la réduction ; Moissan [1] admettait que l'oxyde ferrique se réduisait en passant par les stades intermédiaires Fe^3O^4 et FeO avant d'arriver au fer. Berger [2] n'observe, au contraire, que la formation de Fe^3O^4 ; Hoffmann [3] soutient que l'oxyde ferreux apparaît, à basse ou à haute température, au cours de la réduction de l'oxyde ferrique,

[1] Moissan, 1877, *C. R.*, *84*, 1296.
[2] E. Berger, 1922, *C. R.*, *174*, 1343.
[3] K. Hoffmann, 1925, *loc. cit.*

sans formation apparente de Fe^3O^4. D'autres auteurs ([1], [2]) parlent de la réduction directe :

$$Fe^2O^3 + 3H^2 \rightarrow 2Fe + 3H^2O \quad (4)$$

alors que certains autres ([3], [4]) pensent que tous les oxydes se forment simultanément au cours de la réduction.

Je ne m'arrêterai pas à discuter la valeur de chacune de ces hypothèses ; la plupart des auteurs cités ont étudié la réduction de l'oxyde dans un courant d'hydrogène, à température constante, en suivant la marche de la réaction soit par pesée du poids d'eau formée, soit par mesure du volume d'hydrogène absorbé. Les discordances observées proviennent des causes suivantes :

1° Les auteurs placent leur oxyde dans une nacelle qui se trouve à l'intérieur d'un tube chauffant ; l'action de l'hydrogène se fait surtout sentir à la surface de l'oxyde. Le gaz ne se renouvelle que lentement à l'intérieur de la nacelle, et la vapeur d'eau produite ne s'élimine que difficilement ; la portion interne de l'oxyde est ainsi soumise à l'action d'une atmosphère plus ou moins oxydante, alors que la partie superficielle, soumise au brassage des gaz, se réduit beaucoup plus facilement. On ne peut parler de réduction simple, et le résidu de l'opération est un mélange de différents oxydes.

2° Aucun auteur ne s'est préoccupé de savoir si le débit de l'hydrogène était suffisant pour qu'il y en ait toujours un excès à tout moment ; nous avons vu (fig. 1) que la réaction faite à température constante était très rapide au début. La vitesse est même si grande, aux températures élevées, qu'il faut un grand débit de gaz, non seulement pour

([1]) Kamura, sept. 1925, *J. Iron and Steel Instit.*
([2]) Matsubara, fév. 1921, *Mining and Metallurgy.*
([3]) S. Hilpert, 1909, *Ber.*, *42*, 4575.
([4]) Mathésius, 1914, *Stahl u. Eisen*, *34*, 872.

effectuer la réduction elle-même, mais aussi pour entraîner la grande quantité d'eau produite et maintenir le rapport $\frac{[H^2O]}{[H^2]}$ constant, sinon très petit, à chaque instant.

Dans la plupart des cas, l'hydrogène est fourni par un appareil de Kipp, c'est-à-dire que sa pression, et par conséquent son débit, est variable.

3° On sait combien sont difficiles les analyses de mélanges d'oxydes ; dans le cas présent, la difficulté s'augmente du fait que l'un d'eux (FeO), si tant est qu'il se forme, est instable aux températures inférieures à 570°. Il s'en décompose donc une partie entre le moment de son obtention et le moment de l'analyse, et l'on ne peut distinguer l'oxyde magnétique provenant de cette décomposition de celui formé directement dans la réduction.

4° Toutes les courbes données par les auteurs sont des courbes par points, c'est-à-dire que les résultats n'ont pas la continuité d'un enregistrement photographique.

Je n'insisterai pas, encore une fois, sur l'étrangeté de la formation de l'oxyde ferreux, soit à basse température, soit en équilibre avec l'hydrogène pur ; dans ces deux cas, le diagramme d'équilibre des oxydes de fer (fig. 11) indique l'instabilité de cet oxyde ferreux. Si, dans certaines expériences, cet oxyde se forme, il doit le faire à l'intérieur du produit, là où l'insuffisance de la diffusion de l'hydrogène permet au rapport $\frac{[H^2O]}{[H^2]}$ de devenir assez grand.

J'ai pu constater dans quelques expériences préliminaires que la température de début de la réduction de l'oxyde ferrique dépendait de plusieurs facteurs. Le principal est la température de sa préparation. Ce phénomène a été expliqué de façons différentes suivant les auteurs. En par-

ticulier, Joisten [1] l'attribue au grossissement des microcristaux de l'oxyde au cours de la calcination ; Sauerwald [2] constate, au contraire, un phénomène particulier, une agglomération des grains (Verschweissung) sous l'influence de la chaleur. Quoi qu'il en soit, j'ai laissé pour le moment l'explication de ce phénomène ; j'y reviendrai un peu plus loin.

La cinétique de la réduction de l'oxyde ferrique par l'hydrogène diffère suivant que l'oxyde a été calciné ou non. La figure 12 représente deux courbes extrêmes de la réduction de l'oxyde ferrique ; la courbe 1 correspond à l'oxyde simplement séché à 300°, la courbe 2 au même oxyde calciné au préalable à 1300°. On aperçoit immédiatement l'influence de la calcination sur la température à laquelle débute la réduction : 240° dans le premier cas, 400° dans le second.

Il est encore plus intéressant de remarquer la différence d'allure des deux courbes ; la première indique la formation d'un corps intermédiaire qui n'apparaît pas sur la courbe 2.

L'interprétation de la courbe 1 est très simple ; la réduction se poursuit en deux temps :

$$Fe^2O^3 \rightarrow Fe^3O^4 \qquad (a)$$

et

$$Fe^3O^4 \rightarrow Fe. \qquad (b)$$

L'ordonnée du palier correspond, en effet, à la quantité d'hydrogène nécessaire à la réduction *(a)* ; la portion BC de la courbe est superposable à la courbe de la figure 10

[1] Joisten, 1910, *Stahl u. Eisen, 5*, 1562.

[2] Sauerwald, 1922, *Z. anorg. Ch., 122*, 277 ; — 1923, *Z. elektroch., 29*, 79 ; — 1924, *Z. elektroch., 30*, 175.

Voir aussi : *C. R.* A. Wright et A.-P. Luff, 1878, *J. Chem. Soc., 33*, 510 ; — — F. Wust, P. Rutten, 1924, *Mitt. K. W. Inst. Eisenfors., 5*, 6 ; — S. Hilpert, 1909, *loc cit.*

représentant la réduction de l'oxyde magnétique. Enfin, l'oxyde obtenu en arrêtant la réaction à la température B et en le laissant refroidir dans l'hydrogène de l'appareil est très fortement ferromagnétique et présente toutes les propriétés de l'oxyde Fe^3O^4.

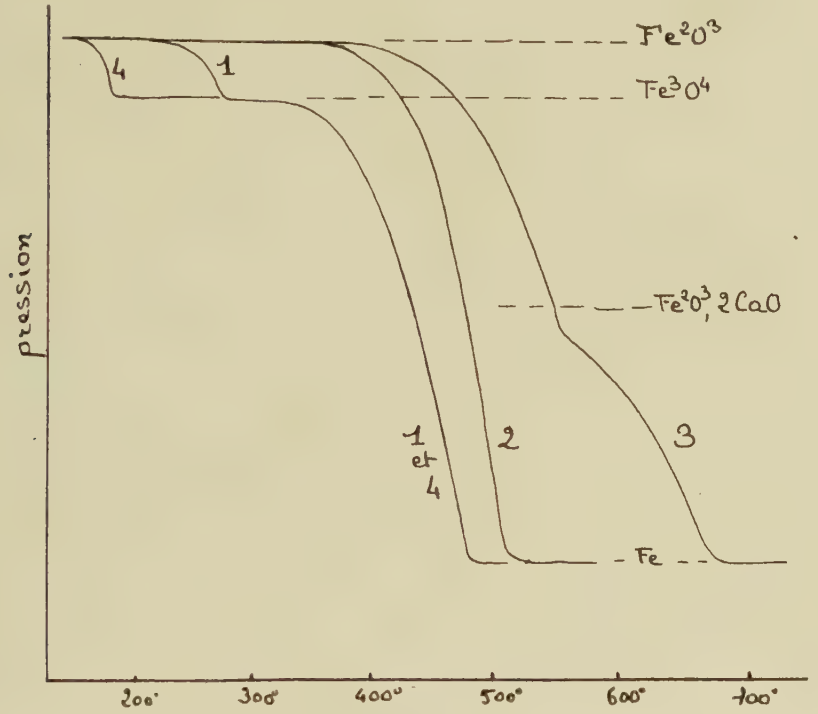

FIGURE 12.

J'ai indiqué approximativement par la courbe LM de la figure 11 (sans avoir fait d'expériences systématiques pour déterminer exactement cette courbe) le domaine d'équilibre de l'oxyde ferrique non calciné. A la différence des autres courbes de ce diagramme, la courbe LM ne représente pas une réaction d'équilibre entre deux oxydes ; elle indique seulement la température à laquelle se réduit

l'oxyde ferrique dans un mélange déterminé d'hydrogène et de vapeur d'eau. La réduction de Fe^2O^3 en Fe^3O^4 étant irréversible, l'oxyde Fe^3O^4 est métastable à gauche de cette courbe. La réduction à température variable de l'oxyde ferrique non calciné dans l'hydrogène pur (ou du moins

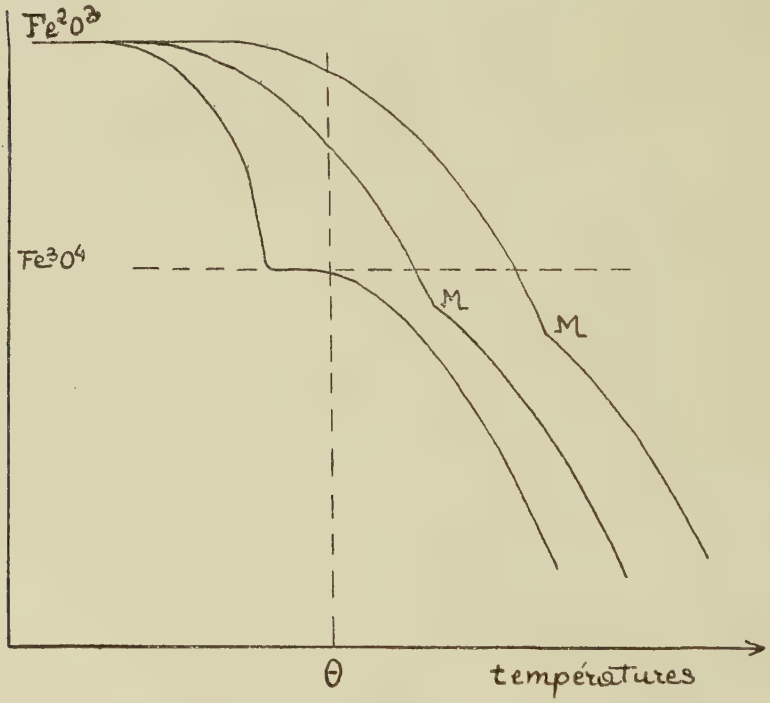

FIGURE 13.

dans un mélange gazeux de rapport $\frac{[H^2O]}{[H^2]}$ très petits) se représente par la droite AD ; cette droite coupe LM en B, où se produit la réduction de l'oxyde en magnétite. Au point C, cette dernière se réduit à son tour en fer.

L'interprétation de la courbe 2 de la figure 12 peut être faite grâce à deux hypothèses :

1° L'oxyde ferrique se réduit comme dans l'expérience

précédente en oxyde magnétique, cette réduction se produisant à des températures auxquelles ce dernier oxyde se réduit lui-même, les deux réactions se produisent simultanément, et la formation de Fe^3O^4 n'apparaît pas sur le cliché.

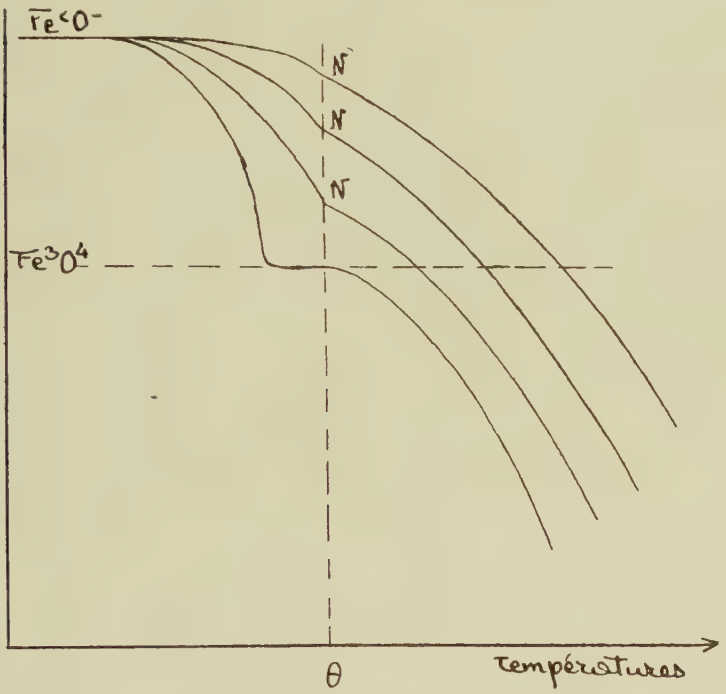

FIGURE 14.

2° On peut supposer, au contraire, qu'il se produit au-dessus d'une température θ (température du seuil de la réduction de la magnétite) la réduction directe :

$$Fe^2O^3 \rightarrow Fe. \qquad (c)$$

Je me suis arrangé pour obtenir sur le même cliché les courbes intermédiaires entre les courbes 1 et 2 de la figure 12 en effectuant la réduction d'oxydes calcinés à des tempéra-

tures différentes ; le début de ces courbes, légèrement agrandies, est représenté sur la figure 13.

Si le mécanisme de la réduction est celui que nous avons imaginé en premier, le point anguleux correspondant à la fin du premier stade de la réduction :

$$Fe^2O^3 \rightarrow Fe^3O^4 \qquad (a)$$

doit se trouver là où je l'ai représenté sur la figure 13 (point M). Son ordonnée doit toujours être inférieure à celle du palier correspondant à Fe^3O^4. En effet, la réduction *(a)* s'effectue jusqu'à ce que tout l'oxyde ferrique ait disparu ; mais en même temps se réduit une partie de la magnétite déjà formée, de sorte que la quantité d'hydrogène transformée en vapeur d'eau est *plus grande* que celle qui est nécessaire à la seule réduction *(a)*. Les abcisses des points M sont quelconque.

Au contraire, si l'on suppose une réduction directe :

$$Fe^2O^3 \rightarrow Fe \qquad (c)$$

au-dessus de la température θ, on doit obtenir des courbes analogues à celles que j'ai obtenues (fig. 14). La réduction *(a)* se produit jusqu'à la température θ. A partir de cette température, cette réduction cesse en même temps que commencent :

La réduction de la magnétite déjà formée,

La réduction directe *(c)*.

Le point singulier doit ainsi avoir la même abscisse, θ, dans toutes les courbes, et son ordonnée doit correspondre à une quantité d'hydrogène *insuffisante* pour effectuer totalement la réduction de l'oxyde ferrique en magnétite, puisque celle-ci ne s'est pas totalement produite.

On a une interprétation parfaitement claire de ce double mécanisme de la réduction en considérant le diagramme d'équilibre de la figure 15, qui n'est autre que celui de la

figure 11 dans lequel on a déplacé la courbe LM pour représenter le fait que la réduction de l'oxyde ferrique commence à une température plus élevée que la température θ. Il

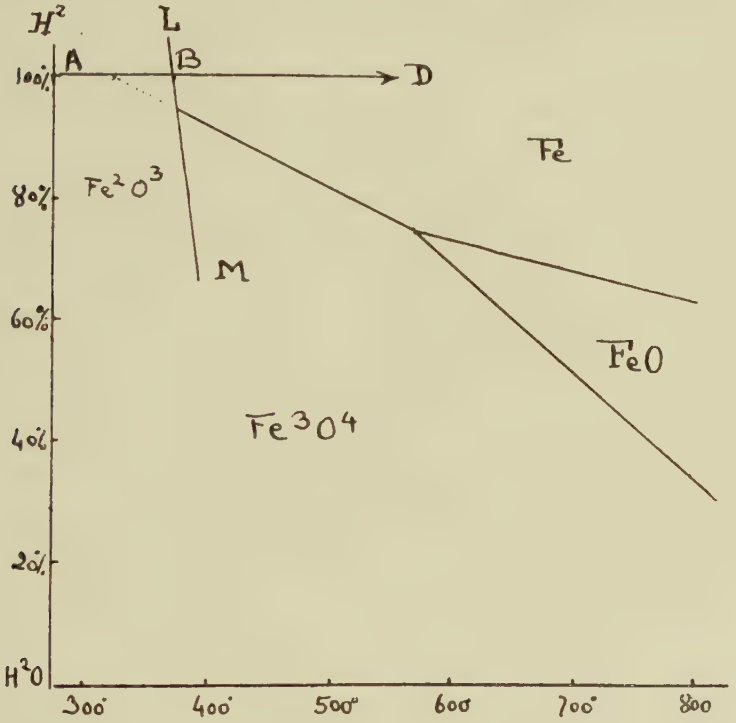

FIGURE 15.

est bien entendu que, pas plus que dans la figure 11, je n'ai cherché à déterminer systématiquement la courbe LM. Les réductions étant faites dans l'hydrogène pur, il n'y a que le point B (début de la réduction de Fe^2O^3) qui ait été observé. La réduction commence au point B et, comme on se trouve dans le domaine d'équilibre du fer, on comprend que la réduction directe :

$$Fe^2O^3 \rightarrow Fe \qquad (c)$$

ait lieu au-dessus de la température θ.

Il n'était pas prouvé que ces différences dans le mécanisme de la réduction de l'oxyde ferrique dussent provenir de la température à laquelle celle-ci se produisait, plutôt que d'un phénomène étranger résultant de la calcination de l'oxyde, par exemple, une transformation physique d'une partie seulement de l'oxyde par la chaleur.

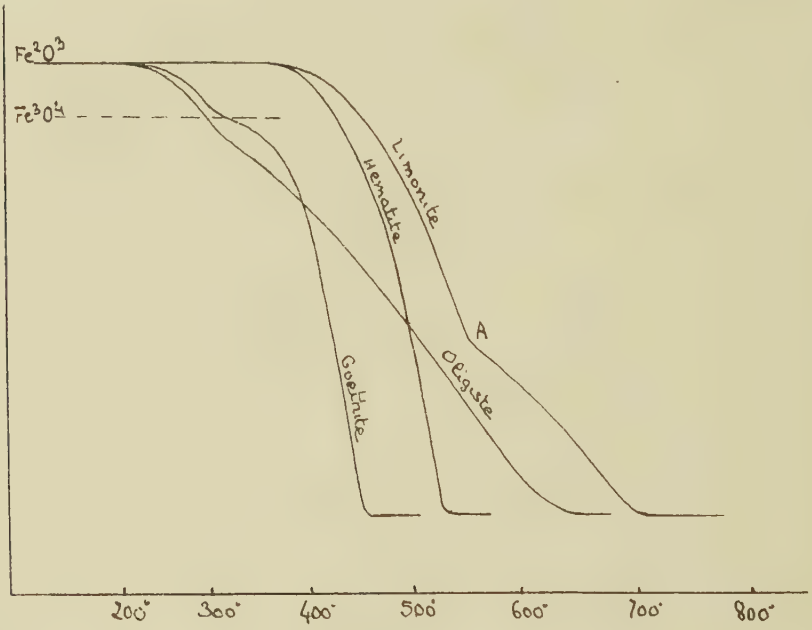

FIGURE 16.

Il fallait, en opérant sur le même oxyde non calciné, atteindre la température θ avant la fin de la réduction :

$$Fe^2O^3 \rightarrow Fe^3O^4. \qquad (a)$$

J'ai résolu la difficulté en effectuant des réductions d'un même poids d'oxyde à des vitesses d'échauffement différentes. Les courbes ont déjà été données (fig. 3). Si l'on agrandit leur début, on observe les mêmes particularités qui ont été signalées sur les courbes de la figure 13. En par-

ticulier, les points anguleux ont toujours la même abscisse et leur ordonnée correspond à une quantité d'hydrogène intérieure à celle qui est nécessaire à la réduction *(a)*.

En résumé, la réduction de l'oxyde ferrique se produit de deux façons : au-dessous d'une température d'environ 325°, il se forme de la magnétite ; au-dessus de 325°, l'oxyde ferrique se réduit directement en fer sans passer par un stade intermédiaire.

Oxydes ferriques naturels.

J'ai représenté, dans la figure 15, les courbes de réduction de quelques minerais contenant principalement Fe^2O^3 et dont voici la provenance et la composition :

	Goethite Fe^2O^3, H^2O Negaunee-Marquette, Mich., U. S. A.	Hématite Fe^2O^3 Minnesota Mine U. S. A.	Oligiste Fe^2O^3 Ile d'Elbe
	%	%	%
Fe^2O^3. .	76	86	94
SiO^2. . .	8,3	4,9	
CaO. . .	1,5		
Al^2O^3 . .	2,9	3,1	
MnO^2 . .			3
CO^2, H^2O	8,1	2	
	96,8 %	96,0 %	97 %

La courbe de réduction de la goethite présente une remarquable analogie avec celle de l'oxyde ferrique amorphe non calciné. L'hématite, d'autre part, se comporte comme l'oxyde calciné à haute température. L'oligiste se réduit plus lentement que les précédents ; je pense que ce fait

provient de ce que l'échantillon utilisé était remarquablement bien cristallisé, et que la diffusion des gaz devait être gênée par la compacité du produit.

Je parlerai plus loin de la limonite, dont la courbe de réduction apparaît dans la même figure.

CHAPITRE VI

REDUCTION DES OXYDES DE FER EN PRÉSENCE D'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE OU DE PHOSPHATES

Il existe dans la nature de nombreux minéraux dans lesquels le fer est combiné au phosphore, soit à l'état de phosphate ferrique simple (strengite, phosphosidérite, cacoxène, etc.), soit à l'état de phosphate ferreux (vivianite), soit à l'état de phosphates complexes. Un très grand nombre de minerais de fer (minette de Lorraine, de Normandie, etc.) renferment aussi des quantités notables de phosphore. Enfin, la gangue de la presque totalité des minerais est composée de phosphates complexes, particulièrement sous forme d'apatite.

Il m'a paru intéressant de rechercher l'influence du phosphore sous ces différentes formes sur la réduction par l'hydrogène de l'oxyde ferrique.

Mélanges synthétiques d'oxyde ferrique et de phosphates métalliques.

J'ai d'abord étudié l'action que les phosphates d'un métal étranger pouvaient avoir sur la réduction de l'oxyde ferrique ; cette action peut provenir, soit d'une combinaison

du fer ou de l'un de ses oxydes au phosphate étranger au cours de la réduction, soit de la réduction de ce phosphate lui-même sous l'action combinée du fer réduit et de l'hydrogène. Pour éviter de superposer à la réduction de l'oxyde de fer une réaction étrangère, j'ai limité cette étude aux phosphates non réductibles par l'hydrogène seul aux températures étudiées. Je me suis particulièrement adressé aux phosphates de métaux alcalins et alcalino-terreux que l'on trouve en grande abondance dans la nature, comme les suivants :

une apatite fluorée naturelle très pure : $3(P^2O^5,3CaO),CaF^2$,

une klaprothine provenant de la province de Salzbourg : PO^4Al, xH^2O,

une wagnérite de la même provenance : $(PO^4)^2Mg^3$, xH^2O.

Les courbes de réduction des mélanges intimes de chacun de ces corps avec l'oxyde ferrique ont toutes été semblables à la courbe de réduction de l'oxyde pur. A peine ai-je observé, dans certains cas, un léger ralentissement de la réaction.

Cette étude n'ayant pas été poursuivie systématiquement, on n'en peut tirer une conclusion générale, mais on peut admettre que dans les cas où le phosphore est à l'état de phosphate alcalin ou alcalino-terreux, il n'exerce aucune action sur la réduction de l'oxyde ferrique.

Phosphates ferriques.

L'étude des composés d'oxyde ferrique et de P^2O^5, sans l'intervention d'un corps étranger, c'est-à-dire des phosphates de fer soit purs, soit mélangés à de l'oxyde en excès, est plus intéressante. Les phosphates de fer sont très nombreux ; la littérature chimique signale 10 orthophosphates,

3 pyrophosphates et 9 métaphosphates de fer. Je me suis limité à l'étude des phosphates les plus simples et les plus stables qui se rencontrent en métallurgie, c'est-à-dire aux orthophosphates neutres.

Phosphate ferrique neutre. — La préparation classique de ce phosphate par voie humide consiste à précipiter une solution d'un sel de fer trivalent par du phosphate disodique [1]. Mais cette méthode n'est pas commode si l'on veut préparer de grandes quantités de précipité, car le lavage en est très pénible et il est impossible d'en éliminer complètement le sel de sodium adsorbé.

J'ai remplacé alors le phosphate disodique par le phosphate diammonique en solution de teneur connue que j'ai ajouté à une solution de chlorure ferrique. Le précipité jaune, très abondant, est lavé par décantation à l'eau légèrement ammoniacale, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus trace d'ion chlore. On filtre et l'on sèche le précipité à 300°.

Pour analyser le précipité, on en dissout un poids connu dans un peu d'acide nitrique concentré. Après avoir neutralisé par l'ammoniaque, on précipite le phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque, qu'on redissout, après filtration, et qu'on dose à l'état de pyrophosphate de magnésium. Le filtrat est ensuite porté à l'ébullition, on ajoute de l'ammoniaque en excès, on filtre, on lave et l'on redissout le précipité de $Fe(OH)^3$ dans l'acide chlorhydrique. C'est dans cette solution que l'on dose le fer, soit pondéralement, soit volumétriquement au permanganate de potassium après réduction par le zinc.

L'analyse indique toujours une teneur en P^2O^5 légèrement

[1] E. Koch, 1926, *Landw. Jahrbucher*, *63*, 686.

inférieure à celle qui correspondrait à la formule théorique, ce qui est dû à l'hydrolyse du phosphate ferrique au cours du lavage et au passage d'une partie du phosphore en solution (1).

J'ai reproduit (courbe 1, fig. 17) la courbe de réduction

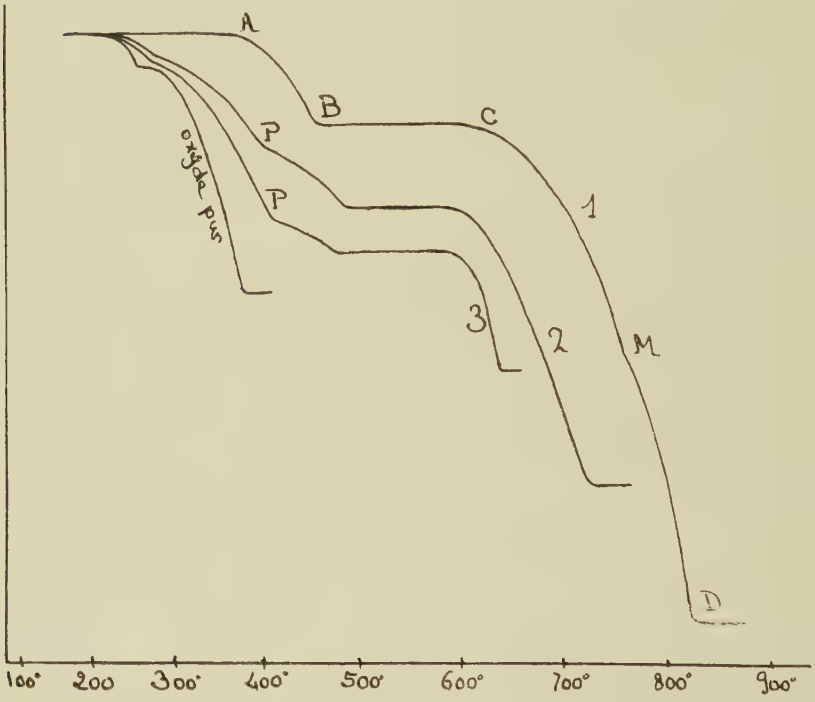

FIGURE 17.

par l'hydrogène du mélange $\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3} = 1{,}02$, dont les proportions correspondent à peu près à celle du phosphate neutre théorique PO^4Fe. J'ai déjà donné l'interprétation de cette courbe dans un mémoire précédent (2). La réduction

(1) MOHR, 1863, *Z. Anal. Chim.*, *2*, 251.
(2) F. OLMER, 1937, *C. R.*, *204*, 1198.

se produit en deux temps : le phosphate ferrique se réduit vers 380° en pyrophosphate ferreux (portion AB de la courbe)

$$P^2O^5, Fe^2O^3 + H^2 \rightarrow P^2O^5, 2FeO + H^2O.$$

Ce pyrophosphate, caractérisé par le palier BC, ne se réduit lui-même qu'à 620°. On l'isole donc très facilement en arrêtant la montée de température à 500° et en le laissant refroidir dans l'atmosphère réductrice de l'appareil. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline gris bleuâtre, soluble dans les acides concentrés, et qui s'oxyde lentement à l'air en brunissant. Cette réduction a été signalée par Struve (1) et Jansen (2). La réduction de ce phosphate ferreux se poursuit à partir de 620° jusqu'à l'élimination totale de l'oxygène et la formation d'un phosphure de fer. Il apparaît sur la plupart des courbes (que j'ai obtenues, mais qui ne sont pas reproduites ici) un léger point d'inflexion tel que M (courbe 1, fig. 17), qui semble indiquer le dédoublement de la réaction : mais je n'ai pu, en ralentissant la réaction de façon exagérée, obtenir même approximativement la séparation de ces deux réactions. Il est possible, soit que le métaphosphate se forme au cours de la réduction :

$$P^2O^5, 2FeO \rightarrow P^2O^5, FeO + Fe$$
$$P^2O^5, FeO + Fe \rightarrow 2FeP$$

ou, plus probablement, que le pyrophosphate donne l'anhydride phosphorique qui se réduit à son tour en se combinant au fer réduit :

$$P^2O^5, 2FeO \rightarrow P^2O^5 + 2Fe$$
$$P^2O^5 + 2Fe \rightarrow 2FeP.$$

(1) H. Struve, 1860, *J. Pr. Ch.*, *79*, 334.
(2) W. Jansen, 1932, *Z. Anorg. Ch.*, *210*, 120.

Mélanges de phosphate ferrique et d'oxyde ferrique. — J'ai préparé ces mélanges en ajoutant à une solution de titre connu en chlorure ferrique la quantité d'acide phosphorique calculée pour avoir le précipité de composition désirée. Si l'acide est en solution diluée, il ne se produit aucun précipité. On ajoute alors, en agitant fortement la solution, de l'ammoniaque jusqu'à ce que la précipitation soit achevée. On lave, filtre et sèche comme précédemment. Dans ces conditions, le phosphate et l'oxyde ferrique ont été précipités en même temps et sont intimement mélangés. L'analyse est analogue à celle du phosphate ferrique neutre.

J'ai reproduit, sur la figure 17, les courbes de réduction de deux de ces mélanges ayant les compositions suivantes :

$$\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3} = 0{,}47 \qquad \text{(courbe 2)}$$

$$\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3} = 0{,}17 \qquad \text{(courbe 3)}.$$

Chaque expérience était faite sur un poids de précipité correspondant toujours à la même quantité d'oxyde ferrique.

On retrouve, sur chaque courbe le palier du pyrophosphate ferreux ; son ordonnée correspond à la quantité d'hydrogène nécessaire aux deux réactions ; celle du phosphate en pyrophosphate, et celle de l'excès d'oxyde ferrique en fer.

La partie de la courbe précédant le palier présente un point anguleux P, que l'on peut obtenir plus nettement en ralentissant la réaction. Ce point anguleux a pour ordonnée la quantité d'hydrogène nécessaire à la réduction de l'oxyde en excès. Le début de la courbe est analogue à celle de la réduction de l'oxyde pur. Le pyrophosphate se réduit comme nous l'avons déjà indiqué, en phosphure de fer ;

la réduction se poursuit jusqu'à ce que tout l'oxygène du mélange ait disparu. Elle ne semble pas être influencée par la présence du fer réduit.

Nous en concluons que la réduction de l'oxyde ferrique n'est pas influencée par l'addition de petites quantités de phosphate ferrique ; la réduction de chacun de ces corps se fait indépendamment l'une de l'autre.

Etude des phosphures de fer obtenus dans ces réductions. — Connaissant la composition des mélanges étudiés, il est facile de vérifier, par la simple mesure de l'ordonnée du palier D, indiquant la fin de la réduction, que tout l'oxygène du produit primitif a été éliminé. Les résidus sont donc composés uniquement de fer et de phosphore. J'ai constaté que ces résidus étaient constitués par des mélanges de phosphures de fer à teneur en phosphore supérieure ou égale à celle correspondant à PFe^3.

En effet, en cherchant à éliminer, par une attaque au $CuCl^2$ le fer non combiné des résidus ([1], [2]), j'ai constaté que seuls les résidus obtenus à partir des mélanges de composition $\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3} < \frac{1}{3}$ contenaient du fer libre. D'autre part, si le phosphure PFe^3 se formait uniquement dans la réduction, le phosphore en excès des mélanges de composition $\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3} > \frac{1}{3}$ serait mis en liberté et se condenserait sur la partie froide de la chambre à expérience. Or, je n'ai observé ce dépôt de phosphore blanc qu'à la fin des réductions des mélanges dans lesquels le rapport $\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3}$ était plus grand que l'unité.

[1] A. Carnot, Goutal, 1897, *C. R.*, *125*, 151.
[2] J.-E. Stead, 1900, *J. Iron. Inst.*, *58*, 136.

Les résidus sont donc des mélanges de phosphures dont les compositions varient de PFe à PFe^3.

Phosphates ferriques préalablement calcinés. — J'ai repris les expériences de réduction du phosphate

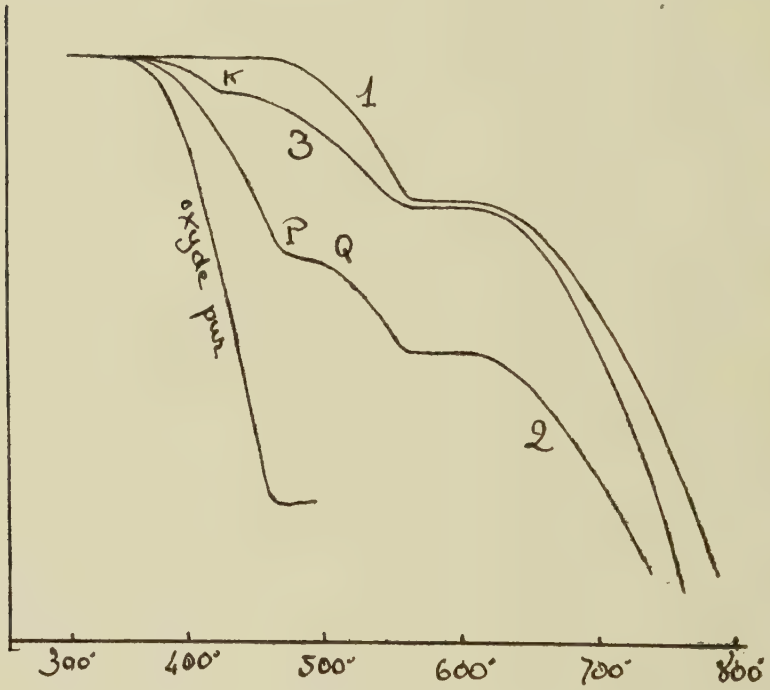

Figure 18.

ferrique neutre et des mélanges de P^2O^5 et d'oxyde après avoir calciné ces précipités à 1100° seulement, puisque le phosphate pur PO^4Fe commence à fondre vers 1150°.

Les courbes de réduction sont reproduites sur la figure 18 ; elles ne présentent pas de grandes différences avec les courbes de la figure précédente. On observe, pourtant, l'élévation de la température de début de la réduction du phosphate ferrique en pyrophosphate ferreux.

La courbe 1 représente, après calcination, la réduction du mélange de composition $\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3} = 1{,}02$ qu'on a déjà vu représenté dans la figure 17 (courbe 1). Il ne s'est pas formé, pendant la calcination, de pyrophosphate ferrique : on aurait pu s'attendre à une réaction telle que :

$$3\ (P^2O^5,\ Fe^2O^3) \rightarrow 3P^2O^5,\ 2Fe^2O^3 + Fe^2O^3.$$

On aurait observé, dans ce cas, la réduction séparée du pyrophosphate ferrique et de l'oxyde mis en liberté, et l'on aurait obtenu une courbe analogue à la courbe 2 (fig. 18), tandis que, en réalité, les courbes 1 et 2 sont très différentes.

Dans le cas des mélanges de phosphate et d'oxyde de fer en excès, l'élévation de la température du seuil de la réduction du phosphate transforme en un petit palier PQ (courbe 2) le point P que l'on avait obtenu sur les courbes de la figure 17 ; la réduction de l'oxyde en excès se fait indépendamment de celle du phosphate.

La courbe 3 représente la réduction d'un échantillon de strengite provenant de Giessen (Prusse) et composé presque uniquement de phosphate ferrique à 4 molécules d'eau et de traces de phosphate de manganèse. On y retrouve le palier du pyrophosphate ferreux, et la courbe a sensiblement la même allure que celle du phosphate synthétique ; on observe en K un accident qui peut provenir d'un peu d'oxyde ferrique en excès.

Phosphate ferreux.

J'ai préparé ce composé par la méthode de VAN BEMMELEN [1] en faisant réagir à l'abri de l'air une solution

[1] J.-M. BEMMELEN et KLOBBIE, 1900, *Z. Anorg. Ch.*, *22*, 343.

de PO^4HNa^2 sur une solution de sulfate ferreux. Le précipité est lavé, filtré rapidement et séché dans l'appareil même, dans le vide. On cherche ainsi à éviter l'oxydation qui se produit facilement à l'air. La courbe de réduction de ce phosphate est reproduite sur la figure 19 (courbe 1). La

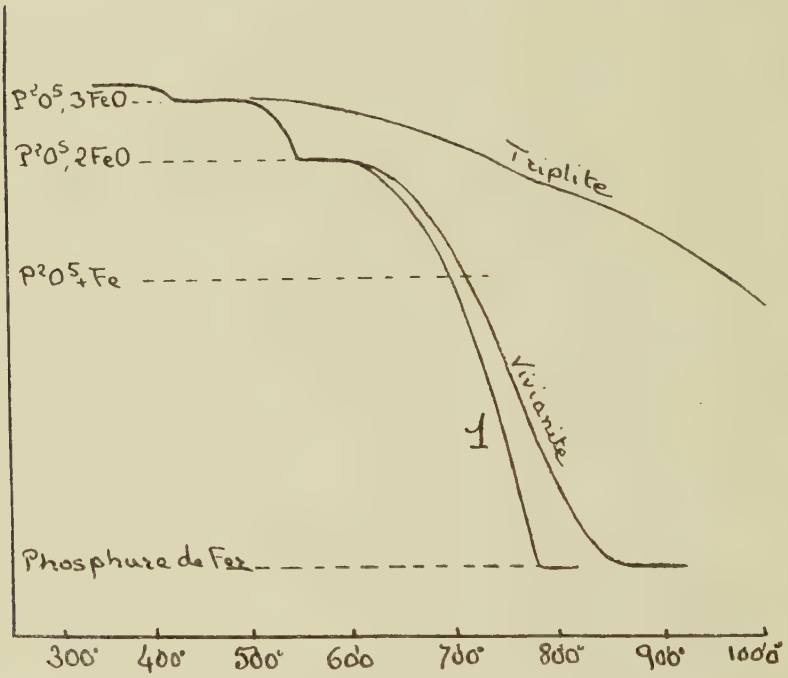

FIGURE 19.

réduction se produit en deux temps avec formation de pyrophosphate ferreux :

$$P^2O^5,\ 3FeO \rightarrow P^2O^5,\ 2FeO + Fe$$
$$P^2O^5,\ 2FeO \rightarrow PFe.$$

La courbe de réduction du pyrophosphate ferreux se superpose exactement à celle du même pyrophosphate obtenu dans la réduction du phosphate ferrique. On remarquera que la température de réduction du phosphate

ferreux (520°) est supérieure à celle du phosphate ferrique (375°).

J'ai représenté sur la même figure la réduction d'un échantillon de vivianite, phosphate ferreux à 8 molécules d'eau provenant de Fernando-Po. Sa réduction se produit de la même façon. On remarque sur les deux courbes un léger accident vers 350° causé probablement par la réduction des produits qui se sont oxydés partiellement à l'air malgré les précautions prises ; cette réduction est, en effet, d'autant plus importante que les produits ont été laissés plus longtemps à l'air avant d'être traités. De plus, la température de cet accident est la même que celle qui correspond au début de la réduction du phosphate ferrique.

J'ai reproduit, toujours sur la même figure, la courbe de réduction d'un échantillon de triplite de Limoges dont la composition était la suivante :

FeO	32,7
P^2O^5	31,67
MnO	21,68
F.	8,5
CaO	1,65
Insoluble	0,89
Soluble dans le citrate . .	2,7 du pds. de P^2O^5.

Les proportions trouvées correspondent sensiblement à la formule théorique : P^2O^5, 3(Fe, Mn)0, F^2 (Fe, Mn) dans laquelle le rapport $\frac{Fe}{Mn}$ serait égal à 1,055. La réduction se fait difficilement, mais débute à la même température que celle du phosphate ferreux. Il y a sur la courbe plusieurs points singuliers que je n'ai pas tenté d'expliquer.

CHAPITRE VII

RÉDUCTION DE L'OXYDE FERRIQUE EN PRÉSENCE D'ALUMINE

L'alumine se trouve dans la plupart des minerais de fer, combinée en général à la silice dans la gangue sous forme de feldspath ou d'argile. Bien qu'elle n'apparaisse que rarement à l'état libre, il m'a paru intéressant de rechercher son influence sur la réduction de l'oxyde ferrique.

Je me suis assuré que l'alumine, précipitée à part, puis simplement mélangée à l'oxyde ferrique, n'a pas d'influence sur la réduction de ce dernier. La calcination à 1300° du mélange ne modifie pas ce résultat. J'ai recherché ensuite l'influence de l'alumine dans un mélange plus intime avec l'oxyde ferrique que j'ai obtenu en les faisant précipiter simultanément.

Préparation. — On part d'une solution contenant les chlorures de fer et d'aluminium dans des proportions déterminées. On précipite les hydroxydes par l'ammoniaque, on décante, on lave et l'on sèche à 300° comme dans le cas de l'oxyde pur.

Analyse. — Les précipités non calcinés se dissolvent facilement dans les acides concentrés ; on les analyse en

dosant le fer au permanganate après réduction par le zinc et la somme fer + aluminium pondéralement. On dose dans une prise séparée l'humidité retenue après séchage.

J'ai préparé les mélanges ayant les compositions suivantes :

Fe^2O^3	$5Al^2O^3$	courbe 1
Fe^2O^3	$2Al^2O^3$	courbe 2
Fe^2O^3	Al^2O^3	courbe 3
Fe^2O^3	$\frac{1}{3}Al^2O^3$	courbe 4

Résultats. — La figure 20 représente les courbes de réduction de ces mélanges par l'hydrogène. Dans chaque expérience le poids du précipité mis en jeu correspondait au même poids d'oxyde ferrique.

On observe pour les mélanges les plus riches en alumine un ralentissement dans la réduction de l'oxyde ferrique, qui n'est pas encore achevée à 1000°. D'autre part, ces courbes présentent un palier dont l'ordonnée correspond grossièrement à la disparition d'un atome d'oxygène par molécule d'oxyde ferrique. Ce palier est moins net que ceux que nous avons déjà rencontrés ; il indique un ralentissement plutôt qu'un arrêt total de la réaction. Il devient plus net à mesure que la proportion d'alumine augmente dans le mélange et que la solution à partir de laquelle on a obtenu le précipité est plus étendue.

On pourrait supposer que l'aluminate ferreux se forme par le mécanisme :

$$x Al^2O^3 + Fe^2O^3 + H^2 \rightarrow 2\,[Al^2O^3, FeO] + (x - 2)\,Al^2O^3 + H^2O.$$

Mais l'étude des courbes de la figure 20 montre que le palier ne correspond pas à une telle formation de l'aluminate. En

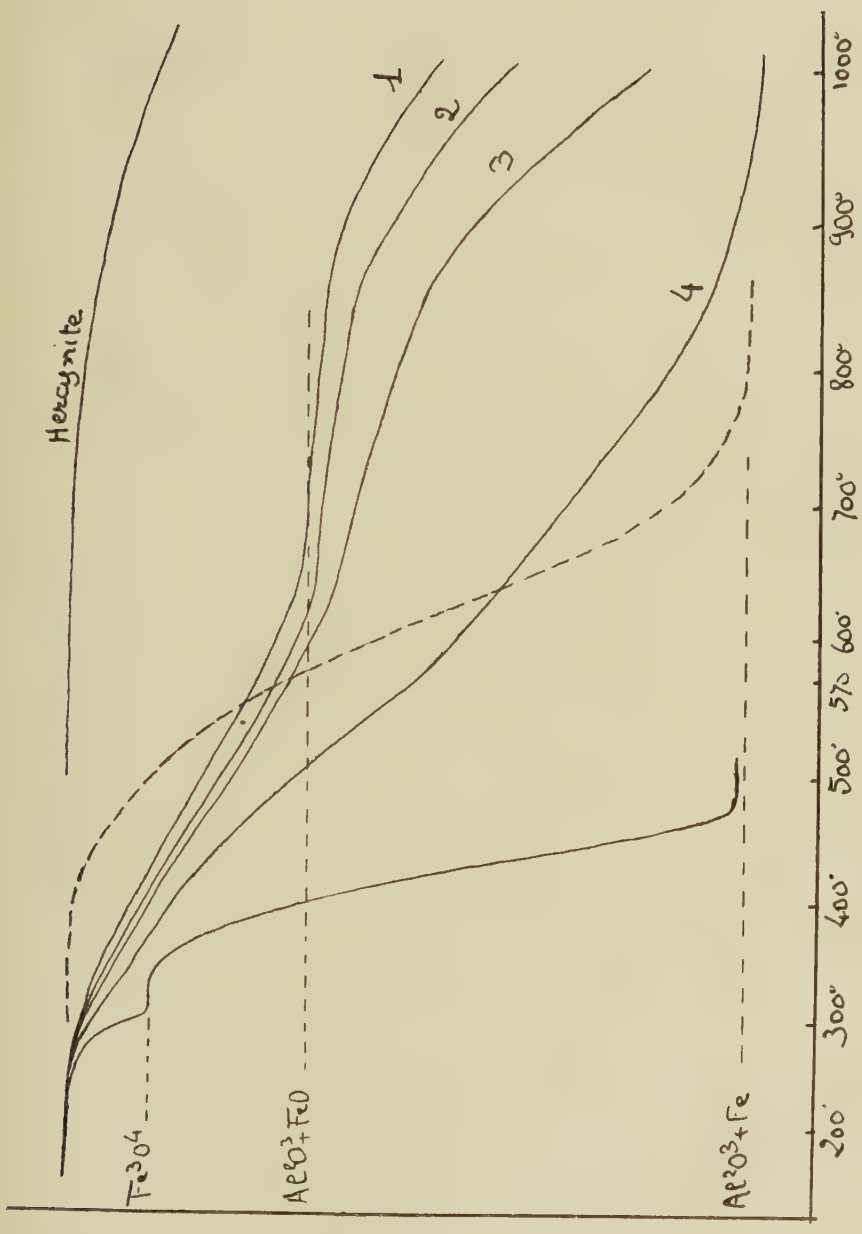
Hercynite
1
2
3
4
Fe^3O^4
Al^2O^3+FeO
Al^2O^3+Fe
200°
300°
400°
500°
570
600°
700°
800°
900°
1000°

FIGURE 20.

effet, d'une part, la quantité d'hydrogène devrait être la même dans les mélanges où la proportion d'alumine est telle que $x > 2$, et d'autre part, lorsque $x < 2$, la quantité d'hydrogène devrait décroître avec x. Ainsi, l'ordonnée du palier qui correspondrait à la formation de l'aluminate à partir du mélange $Fe^2O^3 + Al^2O^3$ devrait indiquer la disparition de 2 atomes d'oxygène d'après l'équation :

$$Al^2O^3 + Fe^2O^3 + 2H^2 \rightarrow Al^2O^3, FeO + Fe + 2H^2O.$$

Or, nous voyons que tous les paliers ont sensiblement la même ordonnée. D'ailleurs, l'aluminate ferreux, bien qu'il existe dans la nature (Hercynite), n'a jamais été isolé au laboratoire. Deux auteurs assez anciens ([1], [2]) ont cru l'entrevoir. Un seul travail ([3]) l'a mis nettement en évidence grâce aux modifications du diagramme de rayons X au cours du chauffage d'un mélange d'alumine et d'oxyde ferrique dissous dans un bain de chlorure de potassium.

La poudre obtenue en refroidissant très rapidement le produit étudié au moment où la réduction atteint la période de ralentissement est gris vert, ferro-magnétique, soluble en partie dans le chlorure cuivrique ([4]) : c'est-à-dire, présente les caractéristiques de l'oxyde ferreux partiellement décomposé. L'hypothèse de la formation de l'aluminate ferreux est donc à rejeter.

On est alors conduit à admettre que la réduction de l'oxyde ferrique en présence d'alumine se produit en passant par le stade du fer bivalent. Mais nous n'avons jamais observé une telle cinétique de la réduction de l'oxyde ferrique pur (chapitre IV). En se rapportant au diagramme

([1]) Ebelmen, 1848, *Ann. Chim. Phys.*, *22*, 226.
([2]) Meunier, 1887, *Bl. Soc. Min.*, *10*, 195.
([3]) Krause et Thiel, 1932, *Z. Anorg. Ch.*, *203*, 126.
([4]) Treadwell, *Analyse Chimique*, *2*, 1522.

d'équilibre des oxydes de fer (fig. 11), on remarque qu'il suffit d'abaisser le rapport des pressions partielles $\frac{[H^2]}{[H^2O]}$ à 0,7 pour atteindre, vers 580°, le domaine d'équilibre de l'oxyde ferreux. Il se peut que l'alumine, par son hygroscopicité, absorbe une certaine quantité de la vapeur d'eau dégagée au début de la réduction, et abaisse le rapport $\frac{[H^2]}{[H^2O]}$ à la valeur citée plus haut. J'ai vérifié, d'ailleurs, en effectuant quelques expériences à très faible vitesse de chauffe, que ce ralentissement de la réaction n'a lieu qu'à des températures toujours supérieures à 570°.

De plus, on sait que l'alumine présente à 850° un phénomène de calorescence ([1], [2]) et qu'elle cesse d'être hygroscopique à cette température. J'ai repris les divers mélanges déjà étudiés, après les avoir calcinés à des températures variables. Tous les mélanges calcinés au-dessus de 900° donnent des courbes parfaitement régulières, semblables à celles de l'oxyde pur. J'ai reproduit en pointillé l'une de ces courbes correspondant à la réduction du mélange $Fe^2O^3 + 2Al^2O^3$ après sa calcination à 1000°. On n'y observe aucun accident. Les courbes des mélanges calcinés à des températures inférieures à 800° sont analogues à celles des mélanges non calcinés déjà étudiées (fig. 20). Les mélanges calcinés à des températures intermédiaires donnent des courbes irrégulières et non reproductibles.

Il paraît donc certain que le mécanisme de la réduction de l'oxyde ferrique est modifié par la présence de l'alumine. Cette modification a une cause purement physique ; l'alumine retient une certaine quantité de vapeur d'eau et

([1]) Le Chatelier, 1887, *C. R.*, *104*, 1517.
([2]) Cross, 1879, *J. Chem. Soc.*, *35*, 796.

ralentit la réduction de telle façon que les conditions favorables à la formation de l'oxyde ferreux soient réalisées. La réduction s'arrête. Mais comme la circulation de l'hydrogène se poursuit en entraînant la vapeur d'eau, et comme la température continue à s'élever, la réduction de l'oxyde ferreux s'effectue lentement. Vers 850°, l'alumine cesse de retenir la vapeur d'eau, et la réduction reprend rapidement.

Il existe dans la nature un aluminate ferreux, l'hercynite. Je m'en suis procuré un échantillon remarquablement pur et bien cristallisé, provenant de Ronsberg (Bohème). La courbe correspondant à sa réduction est reproduite sur la figure 21. Cette réduction est très lente, et je n'ai pu en observer la fin.

CHAPITRE VIII

RÉDUCTION DES OXYDES DE FER EN PRÉSENCE DE SILICE

La silice est une des principales impuretés des minerais de fer, soit à l'état libre, soit, plus souvent, combinée à l'état de feldspath ou de pyroxènes.

Mélanges synthétiques de silice et d'oxyde ferrique.

Comme pour l'alumine, j'ai vérifié que la silice précipitée, mélangée ensuite à de l'oxyde ferrique, n'exerce aucune influence sur la réduction de ce dernier. Une calcination de ces mélanges à 1400° ne modifie pas ce résultat. J'ai réalisé encore des mélanges plus intimes des deux corps en les faisant précipiter simultanément.

Préparation. — Cette précipitation simultanée de la silice et de l'oxyde ferrique a été étudiée par certains auteurs [1]. On obtient ces mélanges en faisant réagir une solution de chlorure ferrique sur une solution étendue de silicate de sodium. Il se produit dans ces conditions un volumineux précipité jaunâtre dont la composition n'est jamais

[1] Jordis et W. Hennis, 1908, *J. Pr. Ch.*, *77*, 238 ; Jordis et P. Lincke, 1910, *J. Pr. Ch.*, *81*, 289 ; P.-H. Grigoriew, 1927, *Z. Anorg. Ch.*, *167*, 137.

stoechiométrique. Le silicate ferrique théorique $3SiO^2$, Fe^2O^3 n'ayant pas été isolé jusqu'à présent, il est probable que le précipité n'est qu'un mélange très intime des deux constituants SiO^2 et Fe^2O^3.

J'ai préparé ainsi des mélanges de composition différente à partir de solutions déterminées de chlorure de fer et de silicate de soude. Les précipités étaient ensuite lavés par décantation pendant plusieurs jours, séchés à la presse, puis à l'étuve à 200°.

Analyse. — Les précipités ainsi obtenus se décomposent facilement dans l'acide chlorydrique concentré. Ils contiennent toujours une faible quantité d'eau, qui est déterminée dans une prise d'essai séparée. On élimine totalement cette eau au cours de la purge, dans l'appareil même, par chauffage à 200°. On dose, d'une part, la silice précipitée par dessication en présence d'acide chlorhydrique, d'autre part, le fer dans le filtrat par le permanganate après réduction par le zinc.

J'ai réalisé une gamme de précipités dont les compositions satisfaisaient approximativement aux formules suivantes :

Fe^2O^3.	$3SiO^2$
Fe^2O^3.	$2SiO^2$
Fe^2O^3.	SiO^2
Fe^2O^3.	$\frac{1}{2}SiO^2$
Fe^2O^3.	$\frac{1}{5}SiO^2$

Résultats. — J'ai reproduit quelques-unes des courbes de réduction de ces mélanges sur la figure 21. J'ai opéré

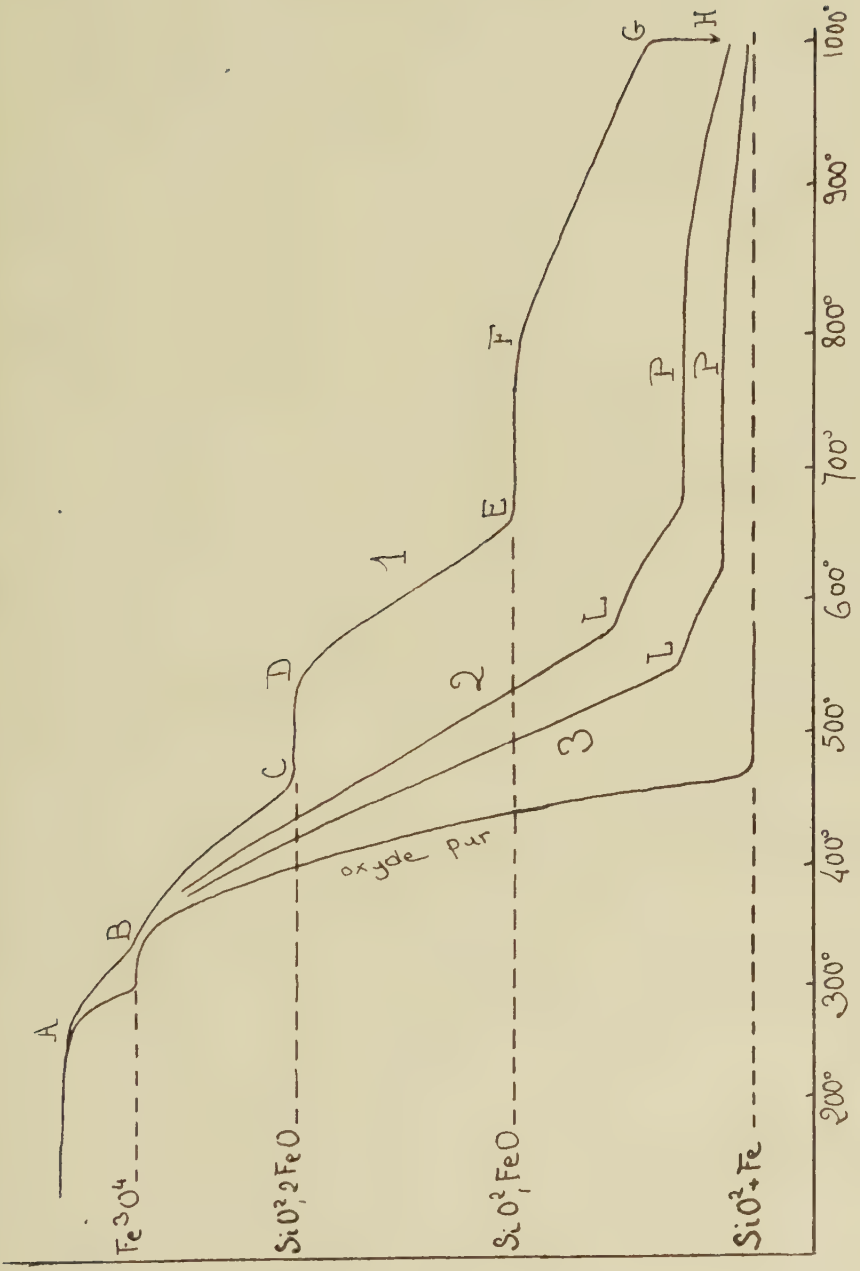
A
B
C
D
E
F
G
H
1
2
3
L
L
L
P
P
oxyde pur
Fe3O4
SiO2,2FeO
SiO2,FeO
SiO2+Fe
200°
300°
400°
500°
600°
700°
800°
900°
1000°

FIGURE 21.

chaque fois sur un poids tel que la même quantité d'oxyde ferrique fût mise en jeu dans chaque expérience.

Les trois premiers mélanges donnent à peu de choses près la même courbe de réduction (courbe 1). La portion ABC de la courbe est analogue au début de la courbe représentant la réduction de l'oxyde ferrique pur (fig. 12) ; ces deux courbes débutent à la même température et l'on observe dans l'une et dans l'autre l'accident correspondant à Fe^3O^4. On observe ensuite, sur la courbe de réduction des mélanges contenant de la silice, un palier CD dont l'ordonnée correspond exactement à la disparition d'un atome d'oxygène par molécule de Fe^2O^3, c'est-à-dire à la formation de l'orthosilicate ferreux SiO^4Fe^2 (1).

Ce corps se réduit à partir de 530° (portion DE de la courbe) pour donner le métasilicate ferreux SiO^3Fe. Ce dernier, caractérisé par le palier EF, ne se réduit que très lentement ; sa réduction débute vers 775°, température difficilement déterminable en raison de la lenteur de la réduction FG. Je n'ai jamais obtenu de courbe indiquant la réduction complète de SiO^3Fe en fin d'expérience ; j'ai cependant pu, en arrêtant la montée de la température à 1000° (l'appareil ne supportant pas les températures supérieures), observer la continuation de la réduction presque jusqu'au stade du fer. Cette fin de réduction s'inscrit alors sur le cliché comme une portion de verticale (GH sur la figure), puisque la température reste constante. Tammann et Batz (2) étudiant les propriétés du métasilicate ferreux, ont déjà signalé la difficulté de la réduction de ce corps par l'hydrogène.

(1) Ce palier ne correspond pas à la formation de l'oxyde ferreux, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent ; en effet, la température est ici inférieure à 570°, et si l'on a arrêté la montée de température, la réduction ne se poursuit pas. Le corps isolé est une poudre grisâtre non magnétique et difficilement soluble dans les acides dilués.

(2) G. Tammann et G. Batz, 1926, *Z. Anorg. Ch.*, *151*, 135.

Le métasilicate, obtenu en arrêtant le chauffage à 850°, et en laissant refroidir le produit en atmosphère d'hydrogène se présente sous la forme d'une poudre gris clair très faiblement ferromagnétique.

J'ai déjà dit que l'existence du silicate ferrique était douteuse ; la courbe que je viens d'analyser permet d'affirmer qu'un tel silicate ne se forme pas dans la préparation qui a été employée. En effet :

1° Le début de la courbe est analogue à celle de l'oxyde ferrique pur.

2° Si l'on admettait la formation du silicate ferrique $3SiO^2$, Fe^2O^3, les produits dont la composition est :

$$2SiO^2 + Fe^2O^3 \text{ et } SiO^2 + Fe^2O^3$$

seraient composés du silicate et d'un excès d'oxyde de fer. Chacun des constituants se réduisant indépendamment (ainsi qu'on le verra un peu plus loin), les ordonnées des paliers CD et EF qui dépendent de la quantité de fer combiné à la silice, devraient être différentes pour chacun des trois mélanges, ce qui n'est pas le cas ici (fig. 21).

3° On devrait observer sur les courbes un point anguleux correspondant à l'achèvement de la réduction de l'oxyde libre, ce qui ne se produit pas non plus.

On peut donc représenter la réduction d'un mélange de silice et d'oxyde ferrique par les réactions successives suivantes :

$$SiO^2 + Fe^2O^3 + H^2 \rightarrow SiO^4Fe^2 + H^2O$$
$$SiO^4Fe^2 + H^2 \rightarrow SiO^3Fe + H^2O + Fe$$
$$SiO^3Fe + H^2 \rightarrow SiO^2 + H^2O + Fe.$$

Dans la pratique les paliers sont d'autant mieux marqués que les précipités ont été obtenus à partir de solutions plus

étendues et plus riches en silice, c'est-à-dire d'autant mieux que l'oxyde ferrique est mieux mélangé à la silice.

Il est probable que la formation de l'orthosilicate ferreux est facilitée par la petite quantité d'eau retenue par la silice non calcinée. Une calcination à 1300°, en effet, favo-

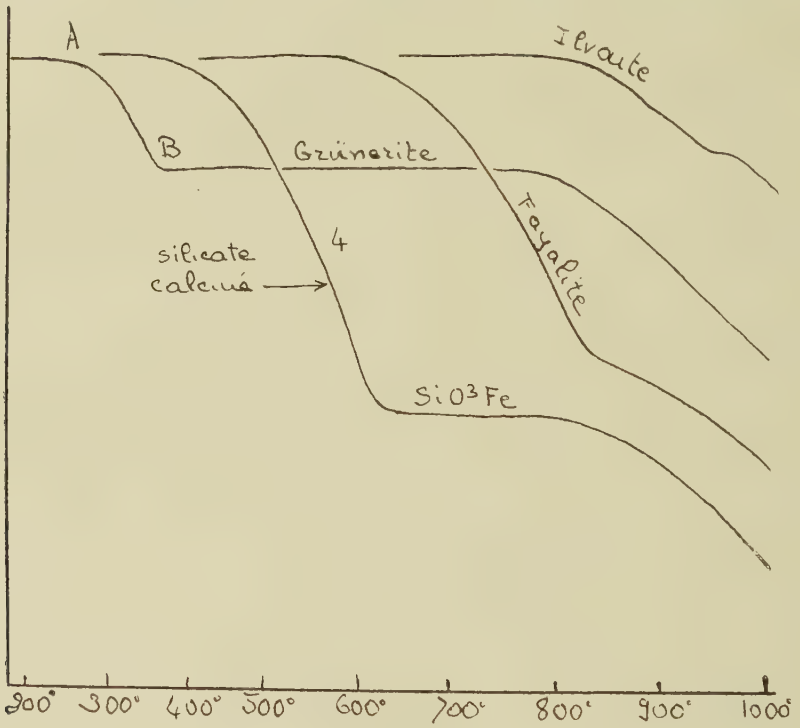

FIGURE 22.

rise la disparition du palier correspondant à l'orthosilicate. La courbe 4 de la figure 22 représente la réduction, après une calcination de plusieurs heures à 1300°, du mélange qui avait donné la courbe 1 de la figure précédente.

Après l'étude de la courbe 1, l'interprétation des courbes 2 et 3 de la figure 21 correspondant aux mélanges :

$$Fe^2O^3 + \frac{1}{2}\,SiO^2 \text{ et } Fe^2O^3 + \frac{1}{5}\,SiO^2$$

se fait très simplement. On retrouve sur chaque courbe le palier P correspondant au métasilicate. Ce dernier se réduit très lentement. Les courbes présentent un point anguleux L qui correspond à l'achèvement de la réduction de l'oxyde en excès qui n'a pu se combiner à la silice pour donner l'orthosilicate. La partie LP des courbes correspond à la portion DE de la courbe 1. On vérifie ce fait en utilisant une montée très lente de température ; le point L se transforme alors nettement en un palier dont l'ordonnée correspond à la formation de l'orthosilicate.

Réduction de quelques minéraux.

J'ai reproduit sur la figure 22 les courbes de réduction de certains minéraux qui m'ont été fournis gracieusement par le Conservateur de la collection de Minéralogie de l'Ecole des Mines de Paris.

La fayalite (SiO^2, 2FeO), très pure et bien cristallisée, provenait de l'île de Fayal. On remarquera que la température du début de la réduction est 540°, température coïncidant avec celle du début de la réduction du silicate SiO^2, 2FeO dont nous avons observé plus haut la formation (point D de la courbe 1 (fig. 21).

La grünerite est un métasilicate appartenant au groupe des amphiboles. L'échantillon étudié contenait 11 % d'oxyde ferrique et 4% d'alumine mélangés au silicate. La réduction particulière de l'oxyde en excès apparaît en AB sur la courbe et correspond bien à la quantité trouvée par analyse. Le silicate lui-même ne commence à se réduire que vers 800°.

L'ilvaite est également un métasilicate ferreux dont la composition théorique est :

$$4(SiO^2, FeO) . Al^2O^3 . 2CaO . H^2O.$$

L'échantillon étudié provenait de Calamita (Sardaigne). Sa réduction s'effectue très lentement ; ainsi, la courbe n'en montre que le début. Elle présente déjà certaines particularités (palier et point anguleux) qui proviennent probablement de réactions secondaires, que je n'ai pas étudiées en détail à cause de leur complexité. Il serait intéressant d'obtenir, avec un appareil montant à des températures plus élevées, la courbe complète de l'ilvaite pour la comparer avec celle de la grünerite, dont la composition est la même à partir du point B.

On remarquera que la température de réduction de tous les métasilicates que nous avons rencontrés est toujours la même (790°-800°), qu'ils soient naturels ou qu'ils soient apparus comme stade intermédiaire dans la réduction d'un mélange d'oxyde ferrique et de silice.

CHAPITRE IX

INFLUENCE D'AUTRES IMPURETÉS SUR LA RÉDUCTION DE L'OXYDE FERRIQUE

Chaux. — La présence de CaO simplement mélangée à l'oxyde ferrique ne modifie pas le mécanisme de sa réduction, comme dans le cas de la silice et de l'alumine. Mais le résultat change si l'on chauffe au préalable le mélange d'oxyde ferrique et de chaux (ou de CO^3Ca) au-dessus de 800° ; les deux corps se combinent dans ces conditions pour donner le ferrite de calcium Fe^2O^3, CaO [1].

J'ai représenté (courbe 3, fig. 12) la réduction de ce ferrite. On remarque qu'elle est plus lente que celle de l'oxyde pur calciné (courbe 2). On observe sur la courbe 3 un point singulier correspondant à la formation du ferrite dicalcique Fe^2O^3, 2CaO, dont l'existence a déjà été signalée par Sosmann et Merwin [2]. L'ordonnée de ce point tend, lorsqu'on rend la réduction suffisamment lente, vers l'ordonnée correspondant à la réduction de la moitié de l'oxyde mis en jeu. Les températures auxquelles débutent les réductions des deux ferrites sont, cependant, si peu différentes [3] :

390° pour Fe^2O^3, CaO
470° pour Fe^2O^3, 2CaO

[1] K. Endell, 1921, *Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung*, *3*, 42.
[2] Sosmann et Merwin, 1916, *J. Wash. Acad. Sc.*, *6*, 532.
[3] Konarzewske, 1931, *Roczniki Chemj.*, *11*, 607.

qu'il m'a été impossible de faire apparaître le palier correspondant au ferrite dicalcique.

La réduction du ferrite monocalcique se produit donc suivant le mécanisme :

$$2(Fe^2O^3,\ CaO) \rightarrow 2Fe + Fe^2O^3,\ 2CaO$$
$$Fe^2O^3,\ 2CaO \rightarrow 2Fe + 2CaO.$$

Il est intéressant de remarquer que l'on retrouve le même point anguleux sur la courbe de réduction d'un minerai de limonite provenant de Lorraine (fig. 16) et dont la composition est :

Fe^2O^3	52 %
CaO	18 %
SiO^2	6,2 %
P^2O^5	1,1 %
$CO^2,\ H^2O$	12 %

Cette courbe correspond à la réduction du minerai non calciné, c'est-à-dire que la chaux de ce composé existe déjà à l'état de ferrite de calcium. Il existe, par contre, d'autres minerais qui, contenant de la chaux, ne donnent une courbe analogue à celle du ferrite qu'après calcination. Dans ce cas, la chaux et l'oxyde ne sont pas combinés et l'on observe la courbe de réduction de l'oxyde lui-même.

On peut ainsi se rendre compte par cette méthode si la chaux contenue dans un minerai est combinée à l'oxyde de fer, ou à d'autres composés, ce qui peut avoir un intérêt pratique.

Sulfate de calcium. — La gangue des minerais contient souvent une certaine quantité de SO^4Ca. Il est intéressant d'étudier l'influence que peut avoir ce corps sur la réduction de l'oxyde de fer, et inversement, celle de l'oxyde ou du fer réduit sur la réduction du sulfate et sur l'obtention du

sulfure de calcium, produit important en industrie chimique.

J'ai réalisé des mélanges intimes d'oxyde de fer et de sulfate de calcium en calcinant à 1000° du sulfate de calcium pulvérisé imbibé d'une solution d'azotate ferrique en quan-

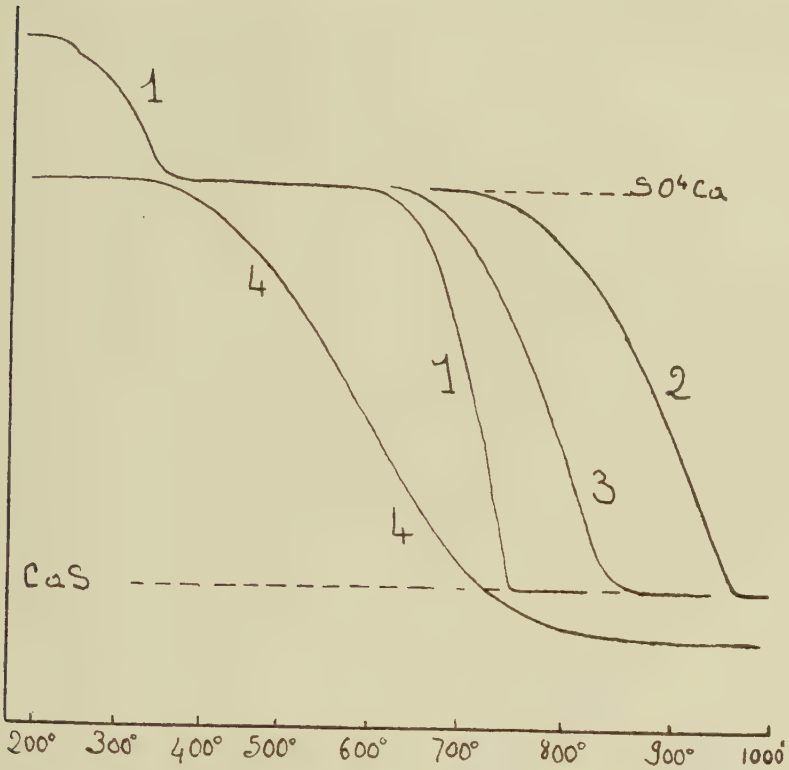

FIGURE 23.

tité déterminée. J'ai reproduit sur la figure 23 les résultats obtenus. La courbe 2 représente la réduction par l'hydrogène du sulfate de calcium seul : la réduction débute vers 675° et se poursuit jusqu'au stade du sulfure de calcium. BUDNIKOFF [1] a déjà mentionné cette réaction.

[1] BUDNIKOFF, 1925, *J. Soc. Chim. Russe*, *56*, 73.

La courbe 1 correspond à la réduction d'un mélange de sulfate de calcium et d'oxyde ferrique de composition $2SO^4Ca$ Fe^2O^3. Les deux constituants se réduisent individuellement ; la partie AB de la courbe correspond à la réduction de l'oxyde, car on retrouve les mêmes phénomènes observés au cours de la réduction du Fe^2O^3 pur. Le sulfate ne commence à se réduire que vers 600°. Cette réduction se produit beaucoup plus facilement que dans le cas du sulfate pur. Ce résultat ne doit pas surprendre, puisque le fer réduit lui-même le sulfate de calcium sans l'aide de l'hydrogène [1]. Mais, alors que, dans le cas du fer seul, la réduction conduit à des produits complexes (ferrites de calcium, oxydes de fer, chaux, sulfure de calcium) [2] suivant les conditions de l'expérience et la proportion des corps en présence, elle se fait ici très simplement et aboutit à un mélange de fer réduit et de sulfure de calcium.

J'ai vérifié que de faibles quantités d'oxyde de fer mélangées au sulfate de calcium (5 % à 10 %) facilitaient la formation du sulfure.

Métaux étrangers. — Le Clerc et Lefebvre ont signalé [3] que la présence de platine favorise la réduction de l'oxyde ferrique par l'hydrogène. Ce phénomène m'a paru assez curieux pour reprendre leurs expériences. J'ai préparé des mélanges d'oxyde ferrique et de platine en calcinant à 1000° des solutions en proportions connues d'azotate ferrique et de chlorure de platine. Je n'ai reproduit qu'une des courbes obtenues (courbe 4, fig. 12), correspondant à une proportion de 1 atome de platine par 100 molécules

(1) D'Heureuse, 1847, *Pogg. Ann.*, *75*, 271.
(2) Martin et Fuchs, 1922, *Z. Anorg. Chem.*, *125*, 307.
(3) G. Le Clerc et H. Lefebvre, 1936, *Bull. Soc. Chim.*, *3*, 544.

d'oxyde de fer. On remarque l'abaissement considérable de la température à laquelle se produit la réduction :

$$Fe^2O^3 \rightarrow Fe^3O^4.$$

Par contre, le platine ne semble avoir aucune action sur la réduction de l'oxyde Fe^3O^4 en fer ; la seconde partie de la courbe est identique à celle de l'oxyde magnétique pur (fig. 10) ou de celui formé au cours de la réduction de l'oxyde ferrique pur (courbe 1, fig. 12).

Il est intéressant, à propos de ces expériences, de remarquer que la température de calcination ne semble plus avoir d'effet sur la première partie de la réduction de l'oxyde ferrique et que, par conséquent, le stade de l'oxyde magnétique se forme toujours au cours de la réduction à température croissante. Une très faible quantité de platine (0,5 %) suffit, d'ailleurs, pour réaliser ce phénomène. Le Clerc et Lefebvre ont même pu obtenir de la magnétite par l'action de l'hydrogène à la température ambiante, mais alors en employant une grande proportion de platine dans le mélange.

J'ai repris ces expériences sur des mélanges d'oxyde ferrique et d'autres métaux en calcinant une solution des azotates en proportions déterminées. J'ai retrouvé pour le cuivre et l'argent, quoiqu'à un plus faible degré, les mêmes résultats que pour le platine. Les métaux alcalins et alcalino-terreux, le cobalt, le nickel et le manganèse, au contraire, n'exercent aucune action sur la réduction de l'oxyde ferrique.

Il faut remarquer que la préparation utilisée donne un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde étranger. Dans le cas du cuivre et de l'argent, la réduction par l'hydrogène de leurs oxydes se fait à une température inférieure à celle à laquelle commence la réduction de l'oxyde ferrique. Dans le cas des autres métaux, au contraire, l'hydrogène ne réduit l'oxyde étranger qu'à des températures supérieures à 275°. L'im-

pureté reste alors à l'état d'oxyde, ce qui explique son rôle passif dans la réduction.

On peut alors faire l'hypothèse, que je compte examiner plus tard, d'une formation transitoire, aux basses températures, de sous-oxyde de Pt, de Cu ou d'Ag aux dépens de l'oxyde magnétique. Ce sous-oxyde serait immédiatement réduit par l'hydrogène, et le cycle continuerait.

On comprend, d'ailleurs, qu'aux températures plus élevées, celles où l'oxyde magnétique commence à se réduire, ce sous-oxyde ne peut plus se former, ce qui expliquerait que les courbes de réduction du Fe^3O^4 ne sont pas modifiées par la présence de ces métaux.

TROISIÈME PARTIE

L'oxyde de carbone joue, dans la métallurgie, un rôle important : c'est lui qui intervient dans les hauts fourneaux pour produire les phénomènes de réduction et de carburation des minerais. Pour étudier avec le dispositif déjà décrit la réduction des divers composés du fer par l'oxyde de carbone, il suffit d'intercaler sur le circuit des gaz un absorbeur à potasse qui élimine l'anhydride carbonique formé et produit ainsi la baisse de pression permettant de suivre la marche de la réaction.

Mais l'oxyde de carbone est un gaz instable aux basses températures ; il se décompose suivant la réaction :

$$2CO \rightarrow C + CO^2.$$

La vitesse de cette décomposition est si faible qu'elle est inobservable dans les circonstances ordinaires. Le fer, et, d'après certains auteurs, les oxydes de fer catalysent très énergiquement la réaction. Il est alors impossible d'observer quelle est la variation de pression qui n'est due qu'à la réduction de l'oxyde de fer. Cette variation est « noyée » dans la brusque chute de pression due à la décomposition de l'oxyde de carbone, et les points anguleux ou les paliers qu'on devrait théoriquement apercevoir sur les courbes sont pratiquement inobservables.

Il se pose donc une série de problèmes dont nous étudierons les suivants :

1° Catalyse de la décomposition de l'oxyde de carbone par les différents composés du fer ;

2° Réduction de ceux-ci, compte tenu de la décomposition de l'oxyde de carbone ;

3° Recherche générale des catalyseurs de la décomposition de l'oxyde de carbone ;

4° Mécanisme de cette catalyse.

CHAPITRE X

CATALYSE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'OXYDE DE CARBONE PAR LES DIFFÉRENTS COMPOSÉS DU FER

Boudouard [1], puis Meyer et Scheffer [2] ont étudié l'équilibre de la réaction :

$$2CO \rightleftarrows C + CO^2 \qquad (1)$$

La courbe représentant l'état de cet équilibre en fonction de la température est reproduite, d'après les plus récentes données, sur la figure 24. On remarque qu'à haute température, vers 1000°, le rapport $\frac{[CO]^2}{[CO^2]}$ correspondant à l'équilibre est très grand. L'oxyde de carbone peut donc être considéré comme stable au-dessus de cette température ; au-dessous de 1000°, l'oxyde de carbone est instable et la réaction (1) se produit de gauche à droite, particulièrement vite en présence des catalyseurs.

La première question qui se pose est de savoir lequel, du fer ou de ses oxydes, jouit de la propriété catalytique. Cette question a fait l'objet d'innombrables travaux et suscité presque autant de réponses différentes que de

[1] O. Boudouard, 1900, *C. R.*, *130*, 132.
[2] G. Meyer, F.-C. Scheffer, 1927, *Rec. Trav. Chim.*, *8*, 754.

recherches. Je ne citerai que quelques travaux les plus dignes d'attention parmi lesquels ceux de Sokolow (1), qui prétend que seul l'oxyde ferreux catalyse la réaction (1), sans expliquer comment cet oxyde peut exister en équilibre avec l'oxyde de carbone (voir le diagramme d'équilibre des

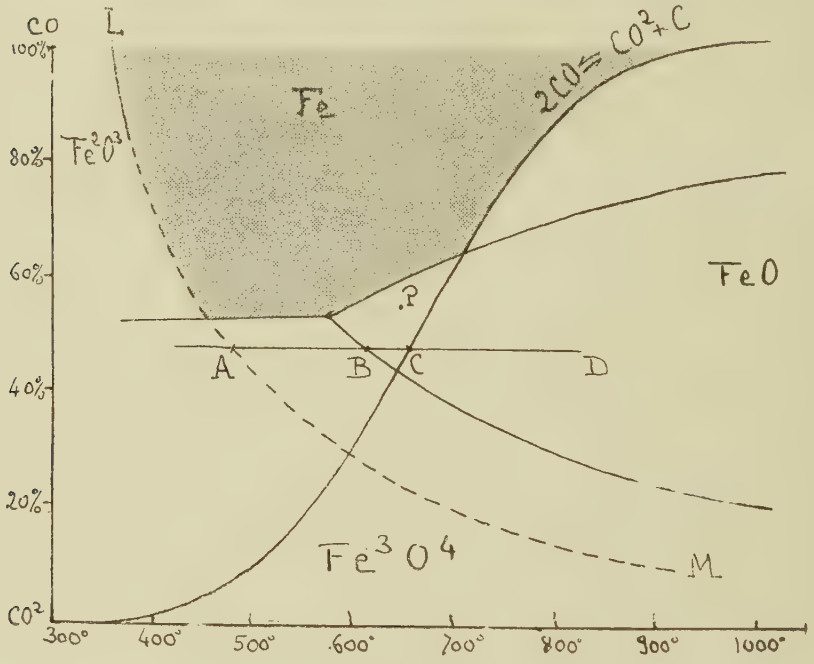

Figure 24.

oxydes de fer dans l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique, fig. 24). Boudouard (2) utilise pour ses mesures d'équilibre les oxydes de fer, de nickel ou de cobalt, et pense que ce sont les oxydes qui catalysent la réaction, sans se demander si ces oxydes ne sont pas réduits auparavant par l'oxyde de carbone. Saito (3) conclut, à la suite de

(1) Sokolow, 1915, *Stahl Eisen*, *33*, 1947.
(2) Boudouard, 1900, *loc. cit.*
(3) Saito, 1927, *Sci. Rep. Tohokû*, *16*, 186.

recherches laborieuses, que le métal et tous les oxydes catalysent la réaction, et d'autant plus que le degré d'oxydation est plus élevé. Almquist et Brown [1] arrivent à une conclusion différente : pour eux la propriété catalytique s'amoindrirait avec le degré d'oxydation. Sabatier [2] fait l'hypothèse qu'il s'agit d'une oxydo-réduction transformant le fer en oxyde ferreux d'après le mécanisme suivant :

$$Fe + CO \rightarrow FeO + C$$
$$\uparrow \qquad\qquad +$$
$$\mid \qquad\qquad CO$$
$$\mid \qquad\qquad \downarrow$$
$$\llcorner\!\!\!

auteurs, en général, n'ont pas su distinguer entre trois phénomènes différents : la réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone, la carburation éventuelle du fer par l'oxyde de carbone, et la décomposition de celui-ci. Ensuite, les auteurs négligent de faire circuler le gaz sur le catalyseur, ce qui produit une accumulation de CO^2 dans l'atmosphère du catalyseur et conduit à un état d'équilibre tout différent de celui qu'ils croient observer. Cet anhydride carbonique peut réagir, à son tour, soit sur le métal, pour redonner un oxyde, soit sur le carbone pour donner de l'oxyde de carbone.

Pour apporter une contribution à la solution de cette question encore si discutée, j'ai repris l'étude de la catalyse de la décomposition de l'oxyde de carbone par la méthode d'enregistrement à température variable, méthode qu'on n'avait pas encore appliquée à cette question.

Je tiens à attirer de nouveau l'attention sur le diagramme d'équilibre des oxydes de fer en présence de CO et de CO^2 ; il est représenté sur la figure 24, tel que Chaudron l'a déterminé [1]. De nombreux travaux, notamment ceux de Eastman [2] et de Garran [3] sont venus confirmer ses résultats, à de très faibles modifications près.

On voit sur ce diagramme que le fer est en équilibre en présence de l'oxyde de carbone pur ; il ne peut s'oxyder que pour des valeurs du rapport $\frac{[CO^2]}{[CO]^2}$ qui dépendent de la température, mais qui sont toujours assez élevées. Des traces seulement de CO^2 produites dans la décomposition de l'oxyde de carbone ne peuvent réoxyder le fer à aucune température, à la différence de ce qui se passe dans l'hydro-

[1] G. Chaudron, 1921, *Ann. Chim.*, *16*, 253.
[2] E.-D. Eastman, 1922, *J. Am. Soc.*, *44*, 989 ; —1924, *J. Am. Soc.*, *46*, 896.
[3] R.-R. Garran, 1928, *Trans. Faraday Soc.*, *24*, 201.

gène, où des traces de vapeur d'eau peuvent transformer le fer en magnétite aux températures inférieures à 325° (fig. 11).

Je n'ai représenté sur ce diagramme aucune des courbes d'équilibre de la cémentite, de l'austénite, ou des divers carbures de fer qui ont été signalés. Les résultats obtenus par les auteurs sont encore trop incertains pour servir de base à cette étude. J'ai indiqué, par contre, la courbe LM donnant les températures auxquelles se réduit l'oxyde ferrique dans un mélange de CO et de CO^2 de composition déterminée. Comme dans les diagrammes 11 et 14, je n'ai déterminé de cette courbe que le point L correspondant à la température de réduction de l'oxyde ferrique dans l'oxyde de carbone pur. Le reste de la courbe a été déterminé par K. Iwasé et a été reproduit ici à titre documentaire (1).

Appareillage.

J'ai utilisé l'appareil déjà décrit dans la première partie de ce travail. Un absorbeur amovible à pastilles de potasse remplace le tube à anhydride phosphorique. L'oxyde de carbone est préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide formique U. S. Poulenc. Il est ensuite lavé par barbottage dans de la potasse et dans du pyrogallate de potassium, puis séché sur l'anhydride phosphorique.

Pour ne pas catalyser la décomposition du CO, j'ai cherché une amiante exempte de toutes traces de fer, que j'ai eu de grandes difficultés à trouver ; finalement, j'ai utilisé de l'amiante pour creuset de Gooch, lavée à l'acide chlorhydrique chaud pendant une quinzaine de jours, puis à l'eau distillée et séchée à l'étuve. Je me suis également assuré que la silice de l'appareil ne catalysait pas la décomposition

(1) K. Iwasé, 1926, *Sc. Rep. Tohokú, 8*, 511 ; — K. Iwasé, T. Watasé, 1927, *Kioto, The Sexagint being a collection of papers dedicated to Pr. Osaka*, page 193.

de l'oxyde de carbone. J'ai vérifié la passivité du carbone pur par quelques expériences sur du noir d'acétylène ou du charbon de sucre. Dans aucun cas je n'ai observé de diminution de pression dans l'appareil.

Résultats.

Les oxydes de fer ne catalysent pas la décomposition de l'oxyde de carbone. — Il est nécessaire, pour prouver cette affirmation, de séparer la réduction proprement dite des oxydes de fer de la décomposition de l'oxyde de carbone. J'ai repris le principe des expériences de Schenk et Zimmerman [1].

On remarque, sur le diagramme de la figure 24, qu'il existe des domaines qui correspondent à la fois à la stabilité d'un oxyde de fer et à l'instabilité de l'oxyde de carbone ; prenons, par exemple, de l'oxyde ferrique et amenons la température et le rapport des pressions partielles $\frac{[CO]^2}{[CO^2]}$ à des valeurs telles que le système soit représenté par le point P du diagramme. L'oxyde ferrique se réduit en oxyde ferreux puisque nous sommes dans le domaine de stabilité de celui-ci. La réduction se produit sans changement de volume et, par conséquent, sans variation de pression. D'autre part, étant dans le domaine d'instabilité de l'oxyde de carbone, nous devons, si l'oxyde ferreux catalyse la décomposition de ce gaz, observer la diminution de pression correspondant uniquement à la diminution de volume provenant de la réaction :

$$2CO \rightarrow C + CO^2$$
$$2 \text{ vol.} \rightarrow 1 \text{ vol.}$$

[1] Schenk et Zimmermann, 1903, *loc. cit.*

J'ai réalisé pratiquement cette expérience de la façon suivante : je partais de l'oxyde ferrique ou de la magnétite. Après avoir supprimé l'absorbeur à potasse, je remplissais l'appareil d'un mélange de CO et de CO^2 dans des proportions connues. J'élevais la température proportionnellement au temps comme dans une expérience ordinaire en enregistrant les variations de pression. J'ai opéré sur des mélanges gazeux dont les proportions en CO et CO^2 étaient les suivantes :

$$\frac{CO}{CO + CO^2} = 10\ \%,\quad \frac{CO}{CO + CO^2} = 25\ \%,$$

$$\frac{CO}{CO + CO^2} = 40\ \%,\quad \frac{CO}{CO + CO^2} = 45\ \%.$$

Il est bien évident que toute réduction d'un oxyde en un autre oxyde ou en fer absorbe une certaine quantité de CO et produit une certaine quantité de CO^2, ce qui modifie le rapport $\frac{CO}{CO + CO^2}$ duquel on est parti. Mais la quantité d'oxyde de fer employée est très faible (200 mgr.) vis-à-vis de la quantité totale des gaz, et la variation du rapport est peu importante. On peut ainsi représenter la marche d'une expérience par une droite telle que AD ($\frac{CO}{CO + CO^2} = 45\ \%$, fig. 24) ; l'oxyde ferrique se réduit en oxyde magnétique à la température A, que j'ai déterminée très approximativement en observant le changement de coloration de l'oxyde ferrique. La magnétite se réduit à son tour en oxyde ferreux à la température B.

Dans aucune de ces expériences, je n'ai observé la diminution de pression, c'est-à-dire de décomposition de l'oxyde de carbone, soit pendant l'élévation de température, soit

pendant le refroidissement. Corrélativement, dans tous les cas, le résidu était entièrement soluble dans les acides et ne présentait aucune trace de carbone. Chaque fois, au contraire, que l'on opère dans des mélanges gazeux dans lesquels la proportion de CO est supérieure à 55 %, on observe une très forte baisse de pression dès que la température de l'expérience atteint celle de la réduction de l'oxyde ferrique en fer dans le mélange gazeux utilisé (courbe LM, fig. 24). En d'autres termes, on n'observe de décomposition de l'oxyde de carbone que dans la zone hachurée du diagramme 24, zone qui correspond à la fois au domaine d'existence du fer réduit et de l'instabilité de l'oxyde de carbone.

Je donnerai plus loin, quand j'étudierai la forme des courbes obtenues dans l'oxyde de carbone pur (Chapitre XI), une autre preuve que les oxydes de fer ne jouent aucun rôle dans la décomposition de ce gaz.

Note. — L'oxyde ferrique est toujours métastable dans un mélange de CO et de CO^2 ; une fois l'oxyde réduit, le fer ne se réoxyde à aucune température, quelles que soient les proportions des deux gaz. Par conséquent, si l'on effectue une expérience à température *décroissante*, la décomposition de l'oxyde de carbone continuera à se produire à des températures inférieures à celle où le fer était apparu dans l'expérience à température *croissante*.

La cémentite ne catalyse pas la décomposition de l'oxyde de carbone. — La décomposition de l'oxyde de carbone par le fer devient appréciable vers 300°. Bien que les chiffres varient considérablement quant à la température à laquelle se forme la cémentite par l'action de l'oxyde de carbone sur le fer, il est incontestable que la réaction :

$$3Fe + 2CO \rightarrow Fe^3C + CO^2 \qquad (2)$$

ne se produit qu'à une température beaucoup plus élevée. La température la plus basse que j'ai trouvée dans la litté-

rature chimique [1] pour cette réaction est 500°, mais à cette température la cémentation est encore extrêmement lente et entièrement superficielle, alors que nous verrons que la décomposition du CO se produit très rapidement. Quant à la cémentation à partir du fer et du carbone solide, elle est encore plus lente et ne se produit qu'à des températures supérieures à 800° [2].

Pour confirmer la passivité de la cémentite, j'ai réalisé quelques expériences sur ce composé lui-même. Je l'ai préparé dans l'appareil même par l'action, à haute température (1000°), de l'oxyde de carbone sur du fer préalablement réduit par l'hydrogène à partir de son oxyde. A cette température, l'oxyde de carbone est stable (fig. 24), et il ne se produit que la réaction de cémentation (2). On suit la marche de la réaction en observant la baisse de pression résultant de l'absorption de l'anhydride carbonique formé dans cette réaction. Le fer étant très divisé, la réaction est assez rapide ; la pression demeure constante au bout de cinq heures environ, et la baisse de pression correspond bien à celle qu'on peut calculer à partir de l'équation (2).

J'ai également préparé la cémentite par la réduction directe de l'oxyde ferrique par l'oxyde de carbone à 1000°. On suit comme précédemment la marche de la réaction par la baisse de pression dans l'appareil. Celle-ci correspond à l'ensemble des deux réactions :

$$3Fe^2O^3 + 9CO \rightarrow 6Fe + 9CO^2$$
$$6Fe + 4CO \rightarrow 2Fe^3C + 2CO^2$$

La cémentation s'achève plus rapidement (en une heure

[1] O. Werkmeister, 1910, *Dissert. Karlsruhe T. H.*, page 23 ; — Paine, 1938, *Transc. Am. Soc. of Metals*, *26*, 463.

[2] E. Doehlmann, 1936, *Z. Elektroch.*, *42*, 561.

[3] Giolitti, 1915, *New York, Cementation of Iron and Steel.*

environ) que dans la première méthode ; dans aucun cas, la baisse de pression n'excède celle que l'on a calculée à partir de ces deux équations. La cémentite ainsi obtenue est refroidie brusquement dans le vide. On fait ensuite rentrer l'oxyde de carbone et l'on effectue l'expérience comme d'habitude. La courbe obtenue, une droite horizontale, n'indique aucune décomposition de CO.

Note. — On sait que la cémentite est instable à froid ; elle se décompose en libérant le carbone sous forme d'une solution solide dans le fer. Ce fer, libéré, pourrait catalyser la décomposition de CO. En réalité, la décomposition de la cémentite est très lente, grâce aux frottements internes, et un refroidissement effectué en quelques minutes suffit pour obtenir la cémentite non décomposée. J'ai voulu me rendre compte de la décomposition de ce carbure, et j'ai fait une expérience à température *décroissant* linéairement avec le temps sur de la cémentite en présence d'oxyde de carbone. J'ai obtenu, pour un refroidissement très lent (neuf heures), une légère décomposition de CO, indiquant une mise en liberté du fer à partir de la cémentite.

Cette expérience montre l'intérêt que peut avoir cette méthode telle quelle ou avec des modifications pour étudier les phénomènes de dissociation ou de recombinaison des solutions solides de carbone dans le fer et dans l'acier.

Le catalyseur est-il le fer ou un produit carburé instable ? — Nous touchons là le point délicat de la question. Si certains auteurs ont observé par l'action du CO sur le fer un carbure de composition Fe^2C, il ne s'ensuit pas nécessairement que ce carbure soit plutôt le catalyseur que le produit d'une réaction secondaire entre le fer et le carbone déposé par la décomposition de l'oxyde de carbone. J'ai effectué les expériences suivantes pour essayer de tirer au clair ce point.

Supposons que nous effectuions sur du fer pur, bien réduit par l'hydrogène à partir de l'oxyde ferrique, une expérience avec l'oxyde de carbone. Supposons maintenant que nous augmentions la sensibilité des circuits des galvanomètres pour observer aussi nettement que possible le début de la courbe. Il est bien évident que *cette* courbe va repré-

senter la marche de la réaction produisant le *carbure catalyseur*, s'il se forme :

$$xFe + 2yCO \rightarrow Fe^xC^y + yCO^2.$$

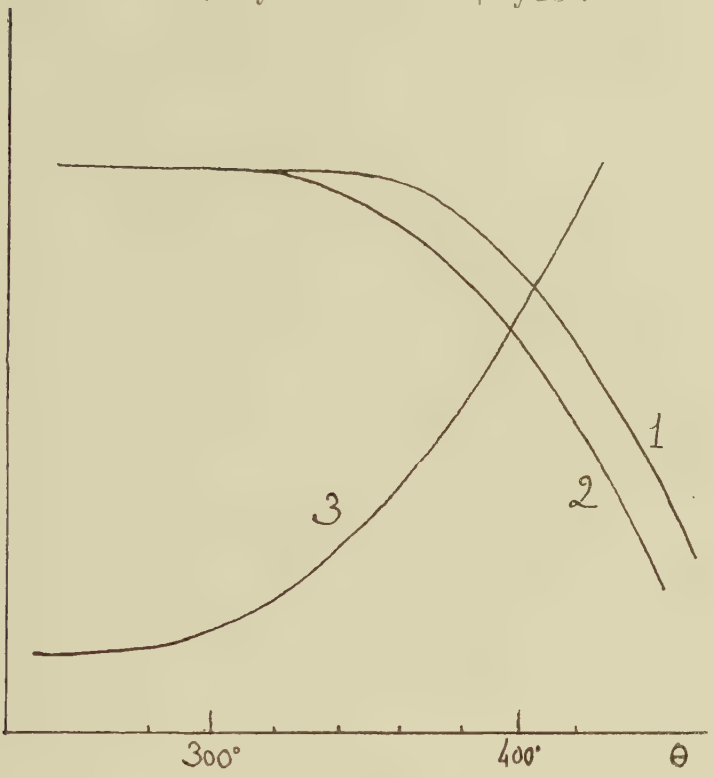

FIGURE 25.

Si l'on arrête cette expérience après quelques minutes et qu'on la reprenne après refroidissement, la *seconde* courbe correspondra (le carbure étant, si notre hypothèse est juste, déjà formé) à la *catalyse de la décomposition :*

$$(Fe^xC^y) + 2CO \rightarrow C + CO^2 \rightarrow (Fe^xC^y).$$

En particulier, on devra observer distinctement sur les deux courbes, la température du début de chaque réaction. Malgré plusieurs essais, les courbes obtenues (fig. 25) ne

sont pas probantes. La température du début de décomposition du CO (courbe 2) n'est que très légèrement inférieure à celle du début de l'autre courbe (courbe 1).

La courbe 3 représente la décomposition de l'oxyde de carbone en présence du fer, mais à température linéairement décroissante. On réalise cette expérience en enroulant en sens inverse sur la poulie du réveil (voir chapitre III), le fil supportant la pointe P, et en lestant celle-ci pour que le fil reste tendu ; l'abaissement de température n'est pas si régulier que ne l'est l'élévation de température, mais il l'est suffisamment pour des expériences qualitatives. La comparaison de la courbe 3 avec les courbes 1 et 2 prête à une interprétation qui ne s'oppose pas aux conclusions des auteurs qui prétendent que le carbure Fe^2C catalyse la décomposition du CO.

Mais ces mêmes auteurs, en étudiant ce carbure aux rayons X, ont observé sa décomposition aux températures supérieures à 400° (1). Si ce carbure est vraiment l'agent de la catalyse, elle doit se terminer au plus tard à 400°. Or, toutes les courbes que j'ai obtenues (fig. 25, 28, 29) indiquent que cette décomposition ne se ralentit que vers 900°, température où l'oxyde de carbone commence à devenir stable.

Les expériences précédentes ne suffisent pas à elles seules pour répondre d'une façon satisfaisante à la question que nous nous sommes posée. Nous reprendrons ce problème d'une façon plus complète dans les chapitres XII et XIII.

(1) O. Hofmann, 1930, *loc. cit.* ; — H.-A. Bahr et V. Jessen, 1933, *loc. cit.*

CHAPITRE XI

RÉDUCTION PAR L'OXYDE DE CARBONE DE CERTAINS COMPOSÉS DU FER

Malgré l'impossibilité d'étudier systématiquement la réduction des oxydes et des composés du fer par l'oxyde de carbone (voir page 87), j'ai observé certains faits qui me paraissent assez intéressants pour que je les reproduise ici.

Réduction des oxydes de fer. — La figure 26 représente le début des courbes que l'on obtient par l'action de l'oxyde de carbone sur les différents oxydes de fer. J'y ai représenté aussi la courbe de la décomposition de ce gaz par du fer préalablement réduit par l'hydrogène à 450°. La quantité de fer mise en jeu est la même dans chaque expérience.

J'ai déjà montré que le fer réduit, et non ses oxydes, catalyse la décomposition du CO ; le début des courbes indique donc les températures auxquelles les oxydes commencent à se réduire :

460° pour l'oxyde magnétique,
360-400° pour l'oxyde ferrique rhomboëdrique,
350° pour l'oxyde ferrique cubique (1).

(1) Préparé par la méthode de Hugett, 1929, *Ann. de Chim.*, *11*, 447.

La température de réduction de l'oxyde ferrique ordinaire varie, comme dans le cas de sa réduction par l'hydrogène, et semble dépendre du mode d'obtention et de la température à laquelle on a préalablement calciné cet oxyde.

Si les oxydes se réduisaient en passant par un stade

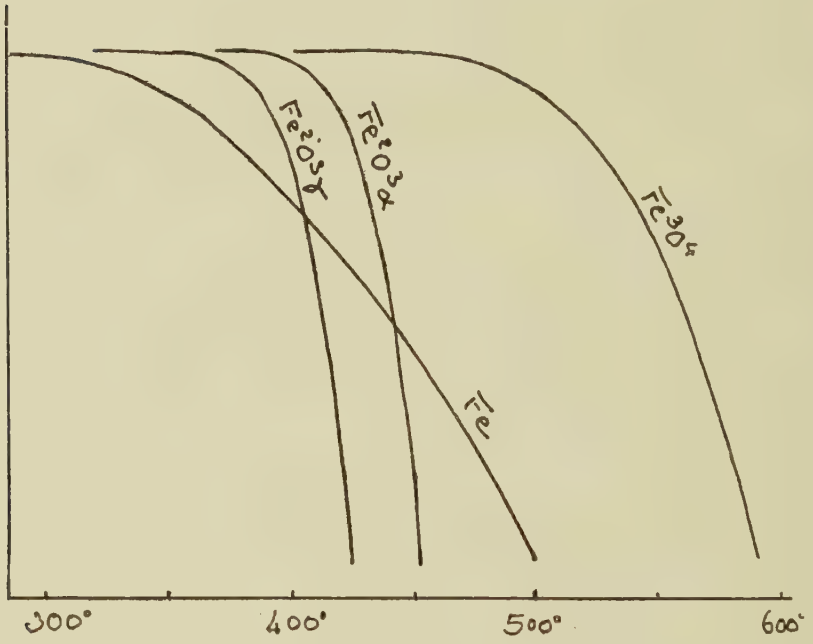

FIGURE 26.

intermédiaire (Fe^3O^4 ou FeO), on devrait observer sur chaque courbe un palier correspondant au corps intermédiaire, puisque la décomposition de l'oxyde de carbone ne commence que lorsque le fer apparaît. Les courbes étant, au contraire, très régulières, les oxydes doivent se réduire suivant les équations suivantes :

$$Fe^2O^3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO^2$$

et

$$Fe^3O^4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO^2$$

et la réaction qu'on trouve dans un grand nombre d'ouvrages :

$$3Fe^2O^3 + CO \rightarrow 2Fe^3O^4 + CO^2$$

ne s'effectue pas dans l'oxyde de carbone pur.

Ces conclusions sont en accord avec le diagramme d'équilibre des oxydes de fer dans l'oxyde de carbone (fig. 24) ; ni l'oxyde magnétique, ni l'oxyde ferreux ne peut exister dans une atmosphère d'oxyde de carbone.

Mélanges d'oxyde ferrique et d'alumine. — Ils donnent lieu, quelles que soient les proportions d'alumine, à une importante décomposition de l'oxyde de carbone. L'oxyde ferrique reste donc libre pour se réduire à l'état de fer. S'il se formait un aluminate ferreux au cours de la réduction, on devrait observer sur les courbes un palier ou un autre accident de ce genre. Cette observation renforce l'hypothèse que nous avons faite à propos de la réduction de ces mélanges par l'hydrogène que l'alumine n'intervient pas chimiquement dans la réduction de l'oxyde ferrique.

Phosphates de fer. — La préparation de ces composés a déjà été donnée (chapitre VI). Au cours de la réduction par l'oxyde de carbone des phosphates ferrique et ferreux ne contenant pas d'excès d'oxyde ferrique, on n'observe aucun dépôt de carbone. Les courbes de réduction (fig. 27) présentent un palier analogue à celui que l'on avait observé dans la réduction par l'hydrogène et qui correspond à la formation du pyrophosphate ferreux. La réduction se poursuit vers 900° pour donner un mélange de fer et d'anhydride phosphorique. Je n'ai pas observé, aux températures inférieures à 1000°, de réduction plus complète à l'état de phosphure de fer.

Le fer n'est libéré dans cette réduction qu'à des températures supérieures à 900°, où l'oxyde de carbone devient stable, ce qui explique l'absence de dépôt de carbone dans les résidus des expériences. Cependant, si on laisse ces résidus se refroidir lentement dans l'atmosphère de CO,

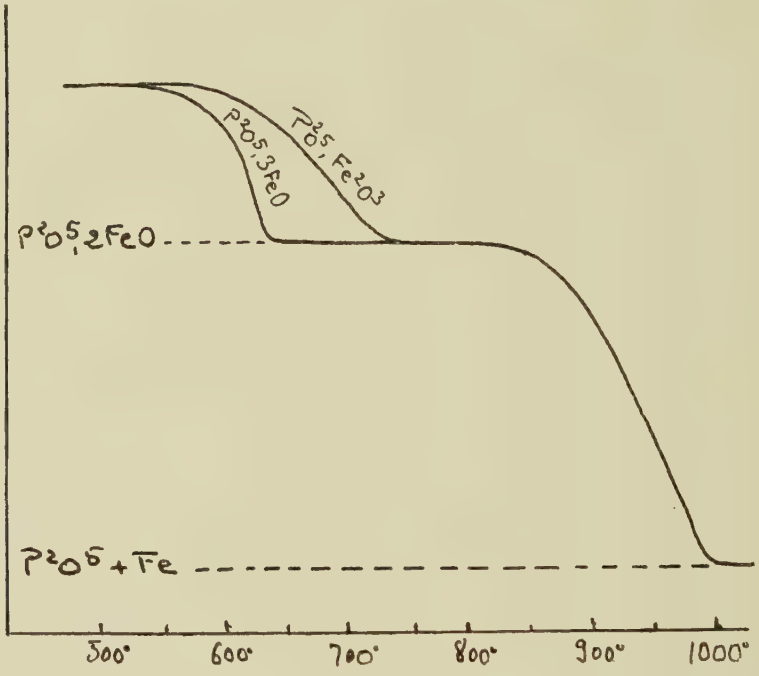

FIGURE 27.

on observe une faible baisse de pression dans l'appareil, et l'analyse chimique des résidus montre qu'il s'est déposé une petite quantité de carbone. La réduction des phosphates de fer dans l'oxyde de carbone se produit suivant les réactions :

$$P^2O^5,\ Fe^2O^3 \rightarrow P^2O^5,\ 2FeO \rightarrow P^2O^5 + 2Fe$$

et

$$P^2O^5,\ 3FeO \rightarrow P^2O^5,\ 2FeO \rightarrow P^2O^5 + 3Fe$$

Mélanges de silice et d'oxyde ferrique. — J'ai préparé ces mélanges comme auparavant (chapitre VIII). Faisons d'abord une expérience sur les mélanges dont les proportions correspondent à celles du silicate théorique $3SiO^2$, Fe^2O^3. Quelle que soit la température préalable de calcination du mélange, on observe aux basses températures une forte baisse de pression provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone catalysée par le fer réduit de l'oxyde ferrique, contrairement à ce qui se passe dans le cas des phosphates. Il semble bien que le silicate ferrique ne se forme pas dans ces conditions.

Cependant, si la silice est en très grand excès ($\frac{SiO^2}{Fe^2O^3} > 15$ par exemple), l'on observe une baisse de pression plus lente que la précédente et qui correspond à peu près à la formation du métasilicate SiO^2, FeO. Les résidus ne montrent que des traces de carbone. Il semble donc que, comme dans le cas de la réduction de ces mélanges par l'hydrogène, la combinaison du fer et de la silice ne se produise complètement qu'en présence d'un excès de silice.

Sulfate de calcium. — J'ai reproduit sur la figure 23 (courbe 3) la réduction du sulfate de calcium pur par l'oxyde de carbone ; elle débute à 650° et se produit un peu plus rapidement que la réduction par l'hydrogène (courbe 2). Le terme en est encore le sulfure de calcium [1].

J'ai pensé que l'association du carbone et de l'oxyde de carbone faciliterait cette réduction, puisque le carbone seul est lui-même un bon réducteur du sulfate de calcium [2, 3]. Le meilleur moyen pour mélanger intimement ce carbone au

[1] Budnikoff, 1926, *Bull. Soc. Chim.*, *60*, 708.
[2] Berthier, 1823, *Ann. Chim. Phys.*, *22*, 233.
[3] Zawadzki, 1927, *Bull. Soc. Chim.*, *62*, 527.

sulfate est d'utiliser la décomposition de l'oxyde de carbone par le fer en présence du sulfate. J'ai imbibé le sulfate de calcium, pulvérisé, d'une solution d'azotate ferrique ; une calcination à 500° donne un oxyde ferrique suffisemment pur pour le but qu'on se propose. L'oxyde se réduit au cours de l'expérience et provoque un abondant dépôt de carbone dans toute la masse du sulfate.

La courbe 4 (fig. 23) représente la cinétique de la réduction de ce mélange ; la décomposition de l'oxyde de carbone et la réduction du sulfate de calcium se produisent simultanément, sans que l'on puisse distinguer ces deux phénomènes sur la courbe. La baisse de pression cesse vers 750°. Elle est supérieure à celle qui correspondrait à la seule réduction du sulfate ; en effet, une certaine quantité d'oxyde de carbone a été décomposée. Les résidus sont composés de sulfure de calcium, mélangé de carbone et de traces de fer. Il doit se produire également des réactions secondaires, car le gaz restant dans l'appareil sent fortement l'oxysulfure de carbone.

On peut diminuer la durée de l'expérience et abaisser la température à laquelle on obtient le sulfure de calcium en utilisant une plus grande quantité de fer ; on obtient, par suite, un dépôt plus important de carbone. Il est possible de tirer de cette expérience un procédé technique pour obtenir le sulfure de calcium servant à la production de l'anhydride sulfureux.

CHAPITRE XII

RECHERCHES SUR LES CATALYSEURS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'OXYDE DE CARBONE

Nous avons vu plus haut que le fer catalyse très énergiquement la décomposition de l'oxyde de carbone. Il est intéressant de rechercher si d'autres métaux ou d'autres composés jouissent de la même propriété. Tous les auteurs sont d'accord pour attribuer au nickel et au cobalt un rôle analogue à celui du fer. Mais les études systématiques sur ce sujet sont des plus rares. Bankloh et Hieber [1] ont étudié l'action des métaux suivants sur l'oxyde de carbone :

Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Al, Zn, Cu.

Ils ont vérifié que les trois métaux ferro-magnétiques catalysent la décomposition du CO, et observé, en outre, que l'aluminium et le manganèse possèdent la même propriété, bien qu'à un plus faible degré. Les auteurs n'indiquent malheureusement dans leur mémoire ni le mode de préparation de ces métaux, ni le degré de pureté auquel ils les obtiennent. Un autre travail [2] signale que le chrome possède également une faible activité catalytique.

J'ai jugé utile de reprendre cette question par la méthode

[1] W. Bankloh et G. Hieber, 1936, *Z. Anorg. Ch.*, *226*, 321.
[2] Tropsch et Philippovitch, 1925, *Abhandl. Kenntniskohle*, *7*, 44.

d'observation à température linéairement croissante, et de la compléter par l'étude d'un certain nombre d'autres composés.

J'ai opéré sur les corps suivants :

Mg	Zn	ZnO	Sn	SnO^2	Al	Al^2O^3
Ag	Cu	CuO	Mn	MnO^2	Cr	Cr^2O^3
Pt	Co	CoO	Pb	PbO^2	Mo	MoO^3
	Ni	NiO			W	WO^3

Préparations. — Je suis parti des nitrates R. P. Poulenc des métaux suivants : Ni, Co, Cu, Ag. Par calcination à haute température, ces nitrates donnent les oxydes correspondants, ou, dans le cas de l'argent, le métal lui-même. Je les ai utilisés immédiatement à l'état d'oxyde ou réduits par l'hydrogène dans l'appareil lui-même, pour obtenir le métal que je voulais essayer comme catalyseur.

J'ai employé directement les oxydes PbO^2 et ZnO R. P. ne contenant aucune trace de métaux ferro-magnétiques ; j'en ai tiré le métal par réduction au moyen de l'hydrogène.

La calcination du molybdate et du tungstate d'ammonium purs m'a donné les oxydes MoO^3 et WO^3. J'ai réduit ceux-ci par l'hydrogène à haute température pour en tirer les métaux.

J'ai préparé le chrome par électrolyse d'une solution de sulfate chromique et d'acide chromique purs, d'après la méthode de Sargent [1].

Le platine a été obtenu par calcination d'une solution de chlorure de platine. Le magnésium était un produit pur de laboratoire qui a été pulvérisé au moment de l'emploi. L'aluminium, d'une pureté de 99,9 %, était livré en fils et a été soigneusement décapé avant chaque expérience.

[1] G.-J. Sargent, 1906, *Transact. Am. Electr. Ch. Soc.*

J'ai préparé le manganèse par électrolyse sur cathode de mercure d'une solution de sulfate de manganèse (1). L'amalgame ainsi formé, distillé dans le vide, a abandonné le métal en poudre.

Seuls le sesqui-oxyde de chrome, l'étain et son oxyde étaient des produits de laboratoire simplement purifiés.

Les expériences étaient effectuées, comme d'habitude, à température variable et duraient six heures. La sensibilité des galvanomètres avait été augmentée pour pouvoir apprécier une diminution de pression de 0,25 mm. de mercure, correspondant à un dépôt de carbone de 1milligramme. On opérait à chaque expérience sur 0,05 atome de métal. On pouvait donc apprécier un dépôt de carbone de 1/600 d'atome pour un atome de métal.

Résultats. — L'oxyde de carbone réduit entièrement à basse température (300°-600°) les oxydes de Cu, de Pb, de Zn et de Sn. Cette réduction est quantitative, et l'on n'observe aucune trace de carbone dans les résidus. Les oxydes de W et de Mo sont partiellement réduits à 1000°. MnO^2 se réduit à l'état de MnO, qui demeure inaltéré aux températures inférieures à 1000°, Al^2O^3 et Cr^2O^3 restent inaltérés. Les oxydes de Ni et de Co provoquent une baisse de pression hors de proportion avec celle qui correspond à leur réduction et les résidus montrent un grand dépôt de carbone.

Les métaux peuvent se ranger dans les trois groupes suivants d'après la forme des courbes obtenues :

1° Les métaux Cu, Pb, Zn, Sn, Cr, Ag, Pt donnent une droite horizontale indiquant qu'aucun changement de volume ne s'est produit. Ils sont donc complètement inactifs pour la décomposition de l'oxyde de carbone. La passivité

(1) Campbell, 1922, *J. Chem. Soc.*, *125*, 1713.

du chrome est en contradiction avec les résultats que donnent Tropsch [1], Slade et Higson [2]. Il est probable que le chrome employé par ces auteurs contenait des traces de fer qui servaient de catalyseur. Il est intéressant de remarquer que le platine divisé n'a aucune action catalytique sur la réaction étudiée.

2° Les courbes des trois métaux ferro-magnétiques (fig. 29) indiquent une très forte décomposition de l'oxyde de carbone. Le chapitre suivant est consacré à l'étude de cette catalyse.

3° Les métaux suivants : Mg, Mn, Al, W, Mo provoquent vers 900° une faible baisse de pression. On peut attribuer la disparition correspondante de l'oxyde de carbone soit à sa décomposition par la catalyse, d'après la réaction :

$$2CO \rightarrow C + CO^2,$$

soit à l'oxydation du métal :

$$M + CO \rightarrow MO + C,$$

soit à la carburation du métal :

$$M + 2CO \rightarrow MC + CO^2.$$

De ces trois réactions, la seconde est la seule qui ne produise pas d'anhydride carbonique. On doit donc obtenir, si c'est cette réaction qui se produit, des courbes identiques, que l'on introduise ou non l'absorbeur à potasse dans le circuit des gaz. Dans les deux autres cas, la pression doit diminuer d'une quantité deux fois plus grande quand on utilise l'absorbeur qu'en son absence ; les courbes sont homothétiques, leurs pentes étant dans le rapport de 1 à 2.

J'ai alors enregistré sur la même plaque photographique,

[1] Tropsch et Philippovitch, 1925, *loc. cit.*
[2] Slade et Higson, 1919, *J. Chem. Soc. of London, 115*, 205.

pour chaque métal étudié, les courbes obtenues avec et sans l'absorbeur à potasse. J'ai constaté ainsi que les métaux Mg, Al, Mn *s'oxydent* dans l'oxyde de carbone. La réaction s'effectue rapidement avec le manganèse, plus lentement avec les deux autres métaux. La différence des vitesses d'oxydation provient sans doute de ce que le manganèse a été obtenu à l'état très divisé. Une expérience faite sur un échantillon compact de ce métal a donné une oxydation aussi lente que pour le Mg et l'Al. Ces oxydations ont déjà été signalées ; pour le manganèse par Guntz (1) et Charpy (2), pour le magnésium par Matignon (3) et Delavault (4), pour l'aluminium par Mallet (5) et Franck (6).

Le tungstène et le molybdène, au contraire, *se carburent* sans s'oxyder. La réaction est très lente et ne s'achève qu'à des températures supérieures à 1000°, température où l'oxyde de carbone est instable. D'autre part, la quantité de carbone déposée ou combinée est toujours très faible, et de l'ordre de 1 atome de carbone par atome de métal, alors que, dans le cas des métaux ferro-magnétiques, on observe, dans les mêmes conditions, des dépôts de carbone correspondant à 100 atomes de carbone par atome de catalyseur. Les carburations du tungstène et du manganèse ont été signalées par Hilpert et Ornstein.

Nous voyons ainsi que la décomposition de l'oxyde de carbone se produit en présence des métaux ferro-magnétiques, Fe, Ni, CO, et de leurs oxydes, à l'exclusion des autres corps étudiés dans ce chapitre. Comme je l'ai déjà montré

(1) Guntz, 1892, *Bull. Soc. Chim.*, *7*, 275 ; — 1892, *C. R. 114*, 115.
(2) Charpy, 1909, *C. R. 148*, 560.
(3) Matignon, 1909, *Bull. Soc. Chim.*, *5*, 269.
(4) R. Delavault, 1935, *Bull. Soc. Chim.*, *3*, 2404.
(5) Mallet, 1876, *J. Chem. Soc.*, *30*, 349.
(6) Franck, 1894, *Bull. Soc. Chim.*, *11*, 439.

(chapitre X), employé directement ou réduit de ses oxydes, le fer seul, et non ses oxydes, possède la propriété catalytique. Je n'ai pas fait de recherches correspondantes sur le nickel et le cobalt, mais on peut admettre, par raison d'analogie, que ce sont ces métaux, plutôt que leurs oxydes, qui catalysent la décomposition de l'oxyde de carbone.

CHAPITRE XIII

MÉCANISME DE L'ACTION CATALYTIQUE DES MÉTAUX FERRO-MAGNÉTIQUES SUR LA DÉCOMPOSITION DE L'OXYDE DE CARBONE

J'ai voulu étudier plus en détail le phénomène de la catalyse de la réaction : $2CO \rightarrow C + CO^2$.

Recherche d'une relation entre le ferro-magnétisme et la catalyse.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, seuls les trois métaux ferro-magnétiques catalysent cette décomposition. La première question qui se présente est de rechercher une relation possible entre cette activité catalytique et les propriétés magnétiques, que ces trois métaux, Fe, Ni, Co, sont également seuls à posséder parmi les corps simples.

Etude a température constante. — J'ai reproduit sur la figure 28 les isothermes obtenus en enregistrant en fonction du temps la baisse de pression provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone, catalysée dans chaque cas par la même quantité de fer réduit. J'ai obtenu celui-ci en imbibant, dans la chambre à réaction, un tampon d'amiante d'une solution d'azotate ferrique titrée. J'ai

calciné cet azotate à 1000° et réduit par l'hydrogène l'oxyde ferrique ainsi produit, dans l'appareil même.

J'ai indiqué en ordonnées le nombre d'atomes de carbone déposés pour une molécule de catalyseur. Malgré le soin apporté à obtenir chaque fois le catalyseur dans des condi-

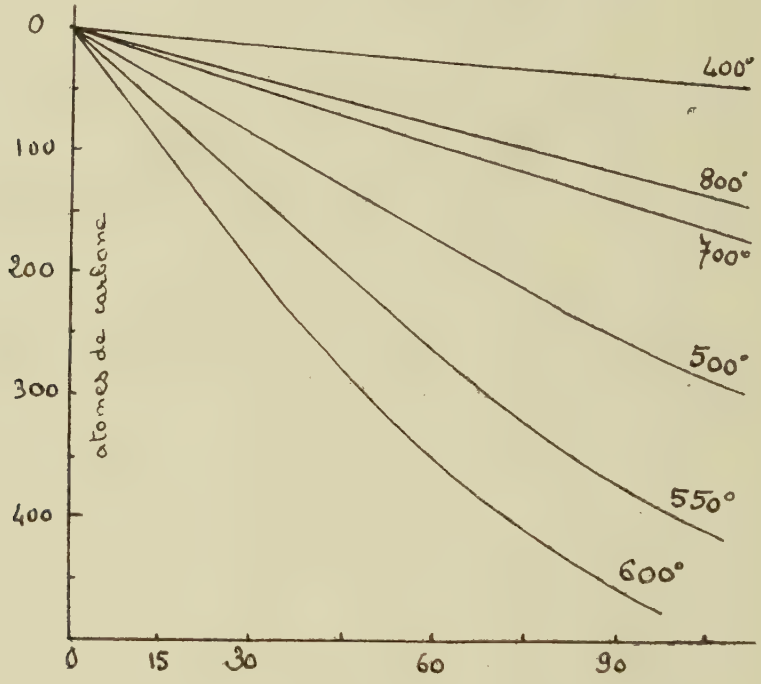

FIGURE 28.

tions identiques, les courbes ne sont pas rigoureusement reproductibles ; la quantité de carbone déposée dans deux expériences similaires pourra varier de 25 %. Cependant, toutes les courbes présentent la même allure, et les résultats qui suivent ont été observés dans chaque expérience.

La vitesse de la décomposition du CO est très constante pendant la durée d'une expérience : ce n'est que lorsque la quantité de carbone déposée devient considérable (500 ou 600 atomes pour un atome de métal) que l'on observe son

ralentissement. Sur la figure 28, on se rend compte que la vitesse de la décomposition passe par un maximum compris entre 550° et 700°. On observe un phénomène analogue avec le nickel et le cobalt. Mais il serait vain, à cause de la non-reproductibilité du phénomène, de chercher à construire une courbe des variations du pouvoir catalytique en fonction de la température à partir d'une série d'expériences dans chacune desquelles le catalyseur serait différent.

C'est ce qui explique les discordances considérables que l'on relève dans la littérature chimique à ce sujet. Plusieurs auteurs ont observé une discontinuité du pouvoir catalytique [1], que certains d'entre eux attribuent à la cessation du ferro-magnétisme aux températures des points de Curie [2]. D'autres n'observent pas de discontinuité, mais un simple maximum [3] ou minimum [4] à ces températures. D'autres [5], enfin, attribuent aux changements de structure du réseau cristallin des catalyseurs les anomalies qu'ils observent dans les variations de la vitesse de la décomposition du CO.

Etude a température linéairement croissante. — La méthode d'observation à température variable nous permettra d'observer d'une manière continue, en fonction de la température, les variations d'activité d'un catalyseur

(1) E. Wockel et W. Bankloh, 1933, *Stahl Eisen*, *53*, 147 ; Th. Bahr, 1928, *Ber.*, *61*, 2177.

(2) J.-A. Hedvall et collaborateurs, 1934, *Z. Phys. Ch.*, *27*, 196 ; — 1935, *Z. Phys. Ch.*, *29*, 462 ; — 1935, *Z. Phys. Ch.*, *30*, 280.

(3) H. Forestier et R. Lille, 1937, *C. R. 204*, 265.

(4) W. Bankloh et Durrer, 1934, *Stahl Eisen*, *54*, 673 ; Shenk, 1927, *Z. Anorg. Ch.*, *167*, 254.

(5) K. Fischbeck, F. Salzer, 1935, *Z. Elektroch.*, *41*, 158 ; G. Schwab, H. Martin, 1937, *Z. Elektroch.*, *43*, 610 ; Meyer, 1928, *Mitt. K. W. Inst.*, *10*, 107.

Voir également : J. Eckell, 1933, *Z. Elektroch.*, *39*, 855.

qui restera le même pendant toute la durée de l'expérience. Nous avons vu plus haut (fig. 28) que la présence d'une certaine quantité de carbone déposée sur le catalyseur ne modifie pas sensiblement son activité. Si donc on s'arrange pour que la quantité de carbone libéré pendant la durée totale d'une expérience à température variable ne soit pas exagérée, on obtiendra une courbe donnant à chaque instant et à chaque température le poids de ce carbone. Ces courbes pourront différer entre elles, mais le rapport des vitesses de réaction à deux températures d'une même expérience restera constant.

La figure 29 représente une de ces courbes pour chacun des trois métaux ferro-magnétiques. Les courbes de la figure 30, que l'on obtient en traçant la variation de la pente des courbes précédentes en fonction de la température, sont beaucoup plus représentatives du phénomène. La pente des courbes, $\frac{dx}{d\theta}$, est égale à $\frac{dx}{dt}\frac{dt}{d\theta}$; elle est donc proportionnelle à la vitesse propre de la catalyse, puisque $\frac{d\theta}{dt}$, la vitesse d'échauffement, reste constante.

J'ai obtenu de nombreuses courbes des variations de la vitesse de catalyse en fonction de la température dans des conditions différentes ; en faisant varier la quantité de catalyseur ou sa préparation, etc. Dans tous les cas, les courbes obtenues sont analogues à celles des figures 29 et 30 (1). Les maximums et les minimums pourront être plus ou moins accentués, mais la courbe aura toujours la même allure, et, fait plus important, les températures des maximums et des minimums seront sensiblement les mêmes dans chaque cas.

(1) Les quantités des trois métaux utilisées comme catalyseur dans les expériences des courbes des figures 29 et 30 ne sont pas comparables entre elles.

Voici ces températures telles que je les ai déterminées à partir des courbes obtenues, et, en particulier, de celles reproduites ici :

	1er Maximum	Minimum	2e Maximum
Fer	580°	710°	770–780°
Nickel . . .	495°	600°	740–770°
Cobalt . . .	475°	575°	680–710°

On sait, d'autre part, que les températures singulières des trois métaux ferro-magnétiques sont :

	Point de Curie	Transformation de structure
Fer	770°	850–900°
Nickel . . .	350–365°	425°
Cobalt . . .	1150°	aucune

On ne peut donc établir de correspondance satisfaisante entre ces températures et les phénomènes observés.

J'ai voulu contrôler d'une façon encore plus directe si le ferro-magnétisme joue un rôle dans les phénomènes catalytiques. Il existe certaines combinaisons du manganèse qui sont ferro-magnétiques, bien que leurs constituants ne jouissent pas de cette propriété. Il faut citer en particulier les alliages d'Heussler et les combinaisons suivantes :

$$CMn^3, \quad BMn, \quad SbMn$$

dont les deux dernières ont été étudiées par Binet du Jassoneix [1]. J'ai laissé de côté l'étude des alliages d'Heussler, de préparation assez délicate, pour me borner à celle des trois composés du manganèse.

[1] Binet du Jassoneix, 1904, *C. R.*, *139*, 1209 ; — 1906, *Bull. Soc. Chim.*, *35*, 102.

Le carbure de manganèse que j'ai utilisé avait été préparé par Moissan lui-même par chauffage au four électrique de l'oxyde Mn^3O^4 et du carbone (1). Ce composé se présente bien cristallisé en lamelles hexagonales. Il est très faiblement ferro-magnétique. J'ai préparé le borure et l'antimoniure par

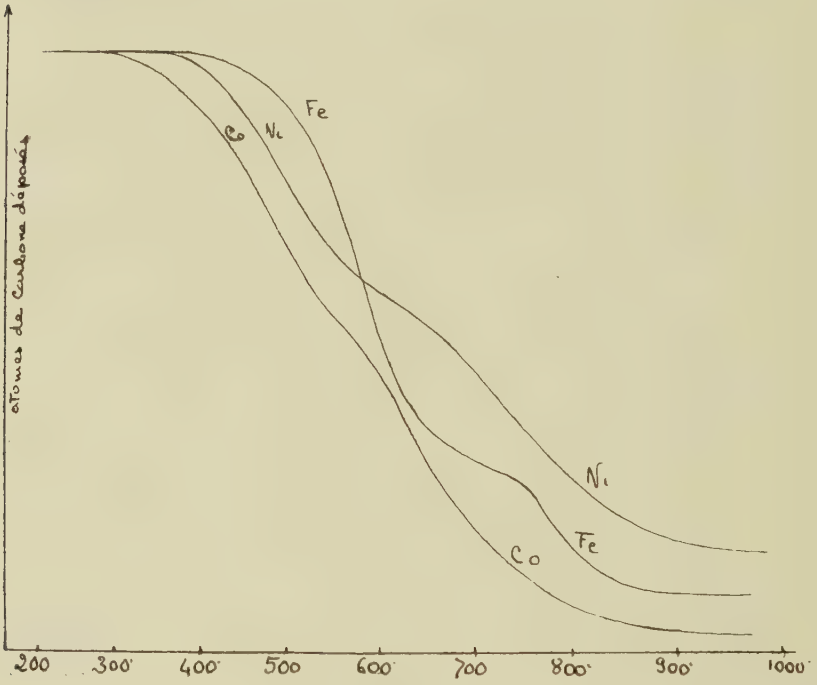

Figure 29.

action directe, dans le vide, des deux constituants en proportions convenables (2). Le bore et l'antimoine utilisés étaient des produits purs de laboratoire. La combinaison s'effectue facilement (à 350°) entre l'antimoine et le manganèse, à plus haute température (700°) entre le métal et le bore. Les propriétés magnétiques que ces composés pos-

(1) Moissan, 1896, *Ann. Chim. Phys.*, *9*, 286.
(2) Voir la préparation du manganèse dans le chapitre XI.

sèdent à un degré remarquable ont été étudiées par Honda et Ishwara [1].

J'ai effectué plusieurs expériences sur ces corps. L'appareil était toujours réglé pour que la plus faible diminution de pression fût appréciable. Les courbes obtenues sont des droites horizontales aux températures où l'oxyde de carbone

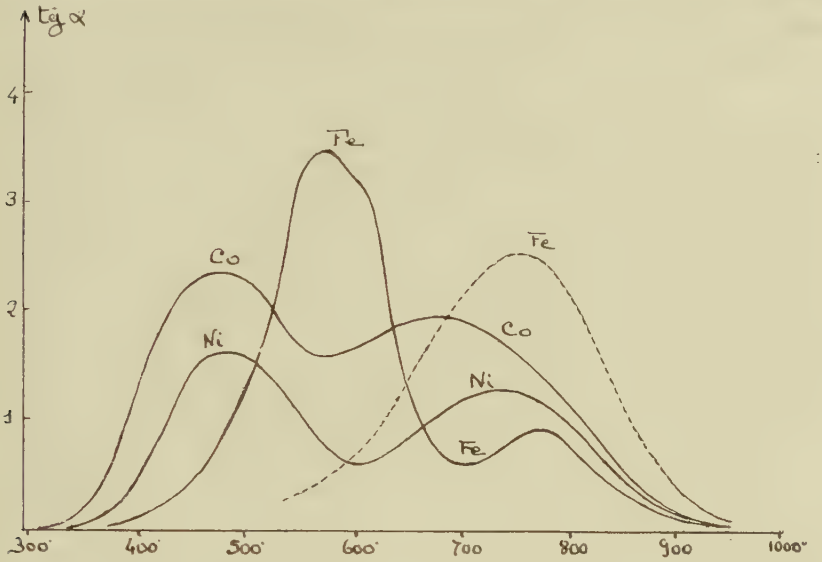

Figure 30.

est instable. On observe aux températures voisines de 1000° une faible diminution de pression provenant probablement de la décomposition du produit employé avec oxydation ou carburation des constituants. Ces corps ne catalysent donc pas la décomposition de l'oxyde de carbone.

D'autre part, on sait que le nickel perd son ferro-magnétisme vers 350°. Or, c'est précisément à partir de cette

(1) Honda et Ishwara, 1918, *Revue Métall.*, *15*, 127 ;
Hilpert et Dieckmann, 1911, *Ber.*, *44*, 2831 ;
E. Wedekind, 1905, *Z. Elektroch.*, *11*, 850 ; — 1907, *Ber.*, *40*, 1259.

température qu'il catalyse le plus énergiquement la décomposition de l'oxyde de carbone.

Il me paraît certain que le ferro-magnétisme n'a aucun rapport avec la propriété catalytique étudiée. On est donc conduit, pour expliquer les particularités des courbes des figures 29 et 30, à envisager deux hypothèses, l'une faisant intervenir un mécanisme chimique, l'autre un mécanisme physique de la catalyse.

Hypothèse d'un mécanisme chimique.

Prenons comme exemple le fer. On peut supposer que la catalyse s'effectue par l'intermédiaire d'une combinaison instable, soit d'un oxyde, soit, plus vraisemblablement, d'un carbure (voir chapitre X), d'après cette réaction :

$$xFe + 2yCO \rightarrow \underbrace{Fe^xC^y}_{xFe + yC} + yCO^2$$

Supposons que le carbure Fe^xC^y n'existe qu'aux températures inférieures à celle du premier maximum de la courbe de la figure 30, et qu'à partir de cette température, la catalyse s'effectue suivant le même mécanisme, mais par l'intermédiaire d'une combinaison différente, Fe^mC^n par exemple.

La vitesse de décomposition de l'oxyde de carbone va croître depuis zéro, aux basses températures, jusqu'à une valeur V à la température de transition. A partir de cette température, le mécanisme donné plus haut cesse de se produire et est remplacé par le mécanisme suivant :

$$mFe + 2nCO \rightarrow \underbrace{Fe^mC^n}_{mFe + nC} + nCO^2$$

Si la vitesse de formation ou de décomposition du nouveau carbure Fe^mC^n est plus faible que celle de l'ancien, la vitesse de la réaction totale va décroître brusquement. Puis, la température continuant à s'élever, cette vitesse va augmenter de nouveau, passer par un maximum et s'annuler enfin aux températures auxquelles le carbure cesse de se former. En exprimant graphiquement ces faits, on obtient une courbe analogue aux courbes expérimentales de la figure 30.

Cette explication n'est pas entièrement satisfaisante. Elle ne tient pas compte du fait que les températures où s'achèvent les actions catalytiques du fer,du nickel et du cobalt doivent être les mêmes d'après la courbe d'équilibre de la réaction :

$$2CO \rightarrow C + CO^2$$

On vérifie ce fait sur les courbes de la figure 30. De plus, jusqu'ici, les auteurs n'ont pas observé de tels carbures, ayant les domaines de stabilité qui ont été définis plus haut. Les seuls carbures de fer dont l'existence soit prouvée sont Fe^3C et Fe^2C, et encore, celui-ci n'a pas été isolé et se décompose à 400° [1]. Celui-là ne se forme qu'à haute température, et, comme je l'ai observé plus haut (chapitre X), il ne catalyse pas la décomposition du CO.

Hypothèse d'un mécanisme physique.

Nous allons voir que cette hypothèse interprète beaucoup plus simplement que la précédente les faits expérimentaux. Supposons que la catalyse de la décomposition de l'oxyde de carbone soit liée à un phénomène purement physique, par exemple un phénomène d'adsorption superficielle dépen-

[1] H. Bahr et V. Jessen, 1933, *loc. cit.*

dant du rayon de courbure des granules du catalyseur. En raisonnant comme dans l'hypothèse précédente, on remarque que la vitesse de la catalyse va croître avec la température, depuis une valeur nulle aux basses températures jusqu'à la valeur V à 580°, température de transition. Supposons alors qu'à cette température, le fer subisse une modification physique telle que l'adsorption en soit très amoindrie ; la vitesse de la catalyse va baisser brusquement. La température continuant à s'élever, elle va croître à nouveau, passer par un second maximum, pour tendre vers zéro aux températures où l'oxyde de carbone devient stable.

J'avais remarqué, au cours d'expériences antérieures, que les propriétés catalytiques du fer étaient amoindries quand il avait été porté à haute température avant l'expérience elle-même. J'ai refait toute une série d'expériences pour étudier ce phénomène plus en détail et pour vérifier cette hypothèse. Le catalyseur, employé en même quantité dans chaque cas, était préparé de la façon suivante (comparer avec la préparation du début de ce chapitre) : on imbibait le tampon d'amiante de la chambre à réaction d'une solution d'azotate ferrique titrée, que l'on grillait à 1000° pour en obtenir l'oxyde. Celui-ci était ensuite réduit par l'hydrogène, toujours à la même température (400°). On purgeait l'appareil de l'hydrogène et l'on calcinait le fer dans le vide, à une température qui variait suivant chaque essai. Après refroidissement, on introduisait l'oxyde de carbone et l'on effectuait l'expérience à température croissante, comme d'habitude. On opérait ainsi sur un catalyseur préparé toujours de la même façon, mais qui avait subi une calcination à une température différente dans chaque cas.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 31. Comme dans toutes les expériences de catalyse, ces courbes ne sont pas rigoureusement reproductibles, néanmoins, la

discontinuité est toujours très apparente, et, fait plus important, elle a lieu toujours à la même température. Dans tous les cas où la température de calcination n'a pas dépassé 580°, les courbes sont semblables entre elles et analogues à celles que j'ai reproduites sur la figure 29. (Le poids

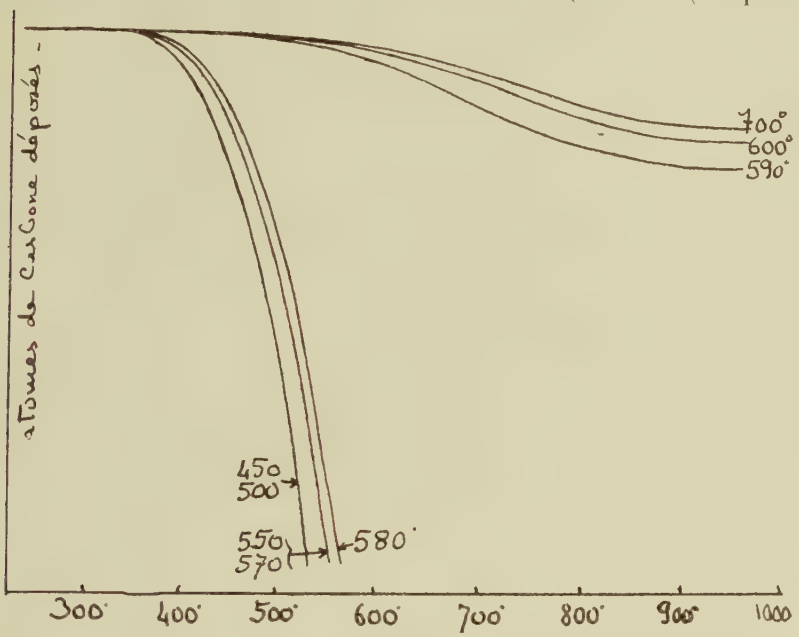

FIGURE 31.

de catalyseur étant plus grand dans cette série d'expériences que dans celle qui a servi à obtenir les courbes 29, on n'obtient sur la figure 31 que le début des courbes). Au contraire, les courbes correspondant aux expériences où le fer a été calciné à des températures supérieures à 590° montrent un abaissement considérable du pouvoir catalytique de ce métal ; la décomposition de l'oxyde de carbone est très ralentie et commence à une température qu'il est difficile de déterminer, mais qui semble être supérieure à celle où commençait la catalyse par le fer non calciné.

D'autre part, si l'on trace les variations de la pente de ces courbes en fonction de la température, comme on l'a fait pour obtenir celles de la figure 30, on aura une courbe en cloche, *à un seul maximum* (fig. 30, courbe en pointillé).

J'ai repris ces expériences sur le nickel d'une façon tout à fait analogue, et j'ai obtenu des résultats identiques, à ceci près, que la discontinuité des propriétés catalytiques de ce métal est moins nette que dans le cas du fer ; elle s'étend sur l'intervalle de température 490-515°. On remarque que ces températures des discontinuités sont en accord très satisfaisant avec celles des maximums des courbes de la figure 30. Il semble donc que l'explication que nous avons donnée des anomalies de ces courbes soit confirmée par l'expérience.

Il est intéressant de rechercher ensuite si la transformation du catalyseur est réversible ou non, c'est-à-dire si l'on peut, en attendant suffisamment longtemps, restituer au catalyseur calciné l'activité catalytique qu'il possède quand il a été préparé à basse température. J'ai fait des expériences en laissant écouler un intervalle de 48 heures entre la calcination et l'expérience proprement dite. Le catalyseur était maintenu dans le vide pendant tout ce temps pour éviter une action chimique possible entre le métal et l'oxyde de carbone à froid. J'avais pris comme exemple le fer réduit préparé comme dans les expériences précédentes ; j'ai également fait quelques expériences sur du fer Armco, obtenu naturellement à haute température, mais ayant été livré au laboratoire plusieurs années auparavant. Dans aucun cas je n'ai retrouvé la courbe de variation à deux maximums. Ces dernières recherches seraient intéressantes à reprendre d'une façon systématique pour vérifier la conclusion que la transformation observée est irréversible.

J'ai repris ces expériences sur le fer réduit dilué dans une

substance inerte. Il fallait que cette substance pût être préparée en même temps que le fer, afin d'être intimement mélangée avec lui, sans agir ni sur le métal ni sur l'oxyde de carbone. Après différents autres corps, j'ai essayé la magnésie. J'ai grillé à 550° une solution contenant des pro-

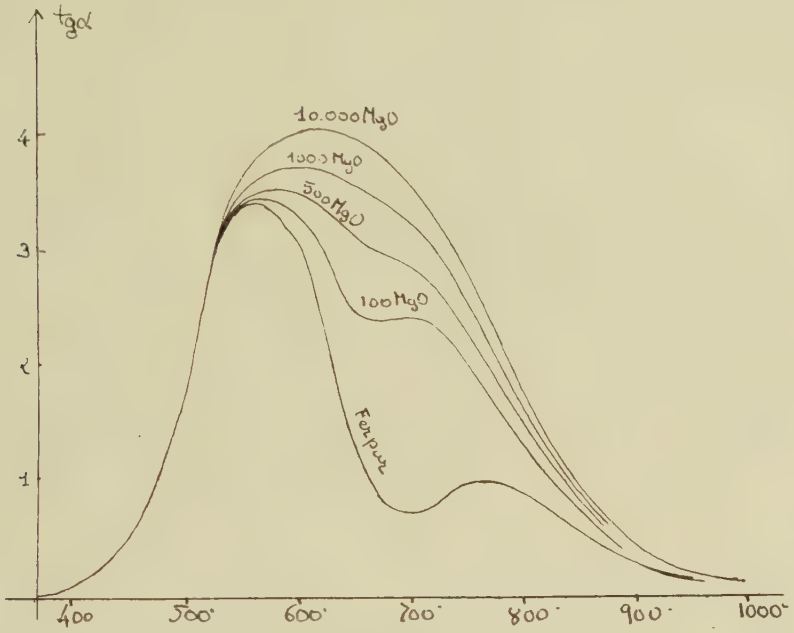

FIGURE 32.

portions variables d'azotate ferrique et d'azotate de magnésium. J'ai réduit le mélange par l'hydrogène en m'assurant que la réduction s'effectuait comme celle de l'oxyde ferrique pur. La magnésie n'a aucune action catalytique sur la réaction qui nous intéresse ; la seule combinaison possible entre ce corps et l'oxyde ferrique est le ferrite de magnésium, mais ce composé ne se forme qu'à une température beaucoup plus haute que celle du grillage des azotates.

J'ai donc préparé des mélanges tels que, pour un atome de

fer, les nombres de molécules de magnésie soient de 100, 500, 1.000 et 10.000. Les résultats des expériences effectuées sur ces mélanges sont très différents de ceux que nous avons obtenus sur le fer pur. Les courbes représentant, en fonction de la température, la marche de la décomposition du CO catalysée par ces mélanges sont plus régulières que celle de la figure 29 correspondant au fer pur. Elles n'ont pas été reproduites ici. Par contre, j'ai représenté sur la figure 32 les variations de la pente des courbes en fonction de la température. J'y ai reproduit aussi la courbe correspondant au fer pur, tirée de la figure 30. On remarque que les courbes sont d'autant plus régulières que la proportion de magnésie augmente dans les mélanges. D'autre part, des expériences analogues à celles qui nous ont permis d'obtenir la figure 31 montrent que la discontinuité observée à 580° dans le fer pur diminue à mesure que le catalyseur contient plus de magnésie.

Résultats.

Ainsi, il apparaît que le fer subit, entre 580° et 590°, une modification qui diminue ses propriétés catalytiques et que cette modification s'atténue à mesure qu'on dilue le fer dans une matière inerte comme la magnésie.

J'ai trouvé, dans la littérature chimique, deux études se rapportant à un tel phénomène. La première signale une discontinuité dans la valeur de la dureté et de la résilience du fer obtenu à basse température, quand on le recuit à 580° (1). Dans la seconde, Sauerwald (2) remarque que les corps en poudre subissent, à une certaine température, une

(1) Goerens, 1912, *Ferrum*, *10*, 112.

(2) Sauerwald, 1922, *Z. Anorg. Ch.*, *122*, 277 ; — 1923, *Z. Elektroch.*, *29*, 79 ; — 1924, *Z. Elektroch.*, *30*, 176.

importante augmentation de dureté provenant d'une « agglomération superficielle » des granules. Il constate également que ce phénomène se produit pour le fer vers 600°.

On peut maintenant admettre l'hypothèse du mécanisme physique de la catalyse que nous avons faite plus haut et qui est vérifiée par les expériences effectuées. La catalyse de la décomposition de l'oxyde de carbone est liée à un phénomène physique qui est probablement l'adsorption gazeuse à la surface des granules du catalyseur. Lorsque le fer vient d'être réduit à partir de l'oxyde ferrique, il est à un état de division extrême. A 590°, il se produit le phénomène observé par Sauerwald ; les particules de fer s'agglomèrent. Le rayon moyen de courbure des particules augmente donc brusquement, provoquant la baisse de l'activité catalytique que nous avons observée dans nos expériences. Si l'on dilue, au contraire, le catalyseur dans une substance inerte, chaque granule de fer est séparée de ses voisines ; la calcination n'a plus d'effet, et le catalyseur conserve son activité même après avoir été calciné au-dessus de 590°.

Les quelques expériences que j'ai effectuées sur le nickel et le cobalt tendent à confirmer l'hypothèse que la catalyse de la décomposition de l'oxyde de carbone par les trois métaux ferro-magnétiques obéit au mécanisme que nous venons d'admettre dans le cas particulier du fer.

CHAPITRE XIV

CONCLUSION

J'ai d'abord étudié, dans ce travail, la réduction par l'hydrogène des oxydes et des composés du fer à température croissant linéairement en fonction du temps, par l'enregistrement photographique des variations de pression à volume constant du gaz réducteur, au fur et à mesure de l'absorption de la vapeur d'eau formée dans la réaction.

Il m'a semblé intéressant de montrer, dans une première partie, à quoi tient, dans ces recherches, la supériorité de cette méthode sur l'ancienne méthode d'étude à température constante : on est prévenu, avec précision et de la façon la plus sûre, de l'apparition possible des corps intermédiaires, de leur composition et de la température du seuil des réactions (chapitre II).

J'ai discuté, d'autre part (chapitre III), les problèmes qui se sont posés à propos de cette méthode de recherche, et dont la résolution m'a conduit à l'adoption de l'appareil définitif. Sa description, son fonctionnement, la critique de sa sensibilité et les causes d'erreur possible forment la matière d'un chapitre important (chapitre IV).

Les résultats pratiques sont donnés, avec les courbes, dans la deuxième partie. En voici le résumé :

La réduction par l'hydrogène de l'oxyde magnétique ne

m'a jamais permis de mettre en évidence la formation, même transitoire, de l'oxyde ferreux, signalé pourtant par quelques auteurs au cours de cette réaction. L'expérience a montré que la réduction de l'oxyde ferrique diffère suivant la température à laquelle elle s'effectue : en passant par le stade Fe^3O^4 aux températures inférieures à 325°, elle donne directement le fer aux températures supérieures. L'addition de certains métaux modifie ce résultat. J'ai étendu cette étude aux minerais naturels d'oxyde de fer (chapitre V).

J'ai étudié ensuite la réduction des oxydes de fer en présence d'un certain nombre de leurs impuretés naturelles. Le phosphate ferrique se réduit vers 380° en pyrophosphate ferreux, puis en phosphure PFe. Si le phosphate est additionné d'un excès d'oxyde ferrique, le produit de la réaction est un mélange de phosphures dont les compositions varient de PFe à PFe^3. J'ai étendu cette étude aux minerais contenant du phosphate ferrique, puis au phosphate ferreux artificiel ou naturel (chapitre VI).

L'alumine mélangée à l'oxyde ferrique ne m'a permis de déceler, au cours de la réduction, aucune combinaison entre ces deux corps. Sa présence agit seulement sur le mécanisme de la réduction, en retenant l'eau dégagée dans la réaction, modifiant ainsi l'atmosphère réductrice (chapitre VII).

La présence de la silice permet de mettre en évidence la formation de l'orthosilicate ferreux, puis du métasilicate ferreux au cours de la réduction. Les courbes des minerais de fer silicieux sont analogues à celles des mélanges synthétiques (chapitre VIII).

La chaux simplement mélangée à l'oxyde ferrique n'a aucune influence sur la réduction ; mais si les deux corps sont combinés à l'état de ferrite de calcium, ils se réduisent en passant par le stade du ferrite dicalcique (chapitre IX).

Dans la troisième partie de ce travail, j'ai amorcé l'étude de la réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone, en mesurant, grâce au même appareil, la chute de pression produite par l'absorption de l'anhydride carbonique. J'ai observé que la réduction des oxydes de fer se produit directement, en donnant le métal sans passer par un stade intermédiaire. Les phosphates ferriques et ferreux se réduisent en donnant le pyrophosphate, puis un mélange d'anhydride phosphorique et de fer. L'alumine ne joue aucun rôle chimique, comme dans la réduction par l'hydrogène, tandis que la silice se combine, si elle est en excès, pour donner le métasilicate ferreux (chapitre XI).

Cette étude m'a conduit tout naturellement à chercher quels sont les catalyseurs de la décomposition de l'oxyde de carbone, après avoir vérifié (chapitre X) que ni les oxydes de fer, ni la cémentite ne sont l'agent de cette catalyse et que seul le fer réduit provoque cette décomposition.

J'ai ensuite constaté (chapitre XII) que seuls parmi les 14 métaux essayés les trois métaux ferro-magnétiques, fer, cobalt et nickel, possèdent cette propriété catalytique. Les autres métaux sont soit inactifs, soit oxydés, soit carburés dans l'oxyde de carbone.

En possession de ces résultats, je me suis assuré, par l'examen des courbes de variation de la vitesse de la catalyse et par des expériences directes sur les composés ferro-magnétiques SbMn et BMn, qu'il n'existe aucune relation directe entre le ferro-magnétisme et les propriétés catalytiques (chapitre XIII). J'ai imaginé ensuite, pour expliquer les faits expérimentaux, l'hypothèse que la catalyse dépend d'un phénomène physique, probablement l'adsorption superficielle de l'oxyde de carbone sur le catalyseur ; cette adsorption serait liée à la grosseur des microcristaux de celui-ci. En effet, les courbes expérimentales indiquent pour le fer

une forte baisse de l'activité catalytique aux environs de 600°. C'est précisément à cette température que se produit l'agglomération superficielle des microcristaux qui a été signalée par plusieurs auteurs. Des expériences directes faites en calcinant le catalyseur à diverses températures, préalablement aux expériences, confirment cette hypothèse. On peut d'ailleurs atténuer ou empêcher ce phénomène d'agglomération en diluant le catalyseur dans une substance inerte telle que la magnésie. Il m'a semblé en outre, sans pouvoir l'affirmer, que ce phénomène d'agglomération des cristaux est irréversible.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre premier. — Introduction 1

PREMIERE PARTIE

Chapitre II. — Méthodes d'observation de la cinétique d'une réaction 5

Chapitre III. — Problèmes que pose la méthode d'observation à température variable. 15

Chapitre IV. — Appareillage. 21

DEUXIEME PARTIE

Chapitre V. — Réduction des oxydes de fer par l'hydrogène . 37
I. Oxyde magnétique Fe^3O^4 37
II. Oxyde ferrique Fe^2O^3 41

Chapitre VI. — Réduction des oxydes de fer en présence d'anhydride phosphorique ou de phosphates. 54

Chapitre VII. — Réduction de l'oxyde ferrique en présence d'alumine. 65

Chapitre VIII. — Réduction des oxydes de fer en présence de silice. 71

Chapitre IX. — Influences d'autres impuretés sur la réduction de l'oxyde ferrique. 79

TROISIEME PARTIE

Chapitre X. — Catalyse de la décomposition de l'oxyde de carbone par les différents composés du fer. 90

Chapitre XI. — Réduction par l'oxyde de carbone de certains composés du fer 102

Chapitre XII. — Recherches sur les catalyseurs de la décomposition de l'oxyde de carbone 107

Chapitre XIII. — Mécanisme de l'action catalytique des métaux ferro-magnétiques sur la décomposition de l'oxyde de carbone 113

Chapitre XIV. — Conclusion 129

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Electrolyse en milieu non aqueux

Vu et approuvé :

Clermont-Ferrand, le 3 Décembre 1940

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

A. DANJON.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE STRASBOURG,
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,

A. TERRACHER

S. A. Imp. A. Rey, 4, rue Gentil, Lyon. — 122.354